

Химическая переработка углеводородных газов

Учебное пособие состоит из двух частей. I часть посвящена подготовке природных газов к переработке - очистке от механических примесей и кислых соединений, осушке. Во II части описаны процессы разделения углеводородных газов, начиная с отделения тяжелых углеводородов низкотемпературной сепарацией, компремированием и масляной абсорбцией до разделения газа на индивидуальные компоненты с помощью различных низкотемпературных процессов. Рассматриваются также процессы получения гелия, стабилизации и переработки газоконденсатов. Учебное пособие содержит теоретические основы и технологическое оформление всех рассматриваемых процессов.

Учебное пособие предназначено для студентов направления 18.03.01 «Химическая технология»

Введение

Дисциплина «Химическая переработка углеводородных газов» имеет своей целью:

- познакомить студентов с современным состоянием и перспективами развития газоперерабатывающей промышленности в России и за рубежом;

- познакомить студентов с характеристикой и процессами подготовки природных углеводородных газов и газоконденсатов для их химической переработки, с физическими и физико-химическими методами переработки газов и газоконденсатов;

- научить студентов использовать полученные теоретические знания для решения практических задач на семинарских занятиях, при подготовке и защите выпускных работ, а также в практической деятельности после окончания вуза.

РАЗДЕЛ 1. СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

1.1. Сырьевая база и основные направления развития газоперерабатывающей промышленности

Сырьевая база газопереработки в России

Россия является мощной газовой державой, располагающей огромными запасами природных газов и газоконденсата. Разведанные запасы легких углеводородных компонентов природного газа и конденсата достаточны для организации их крупномасштабной добычи на севере Западной Сибири, в Оренбургской и Астраханской областях. В перспективе после 2005-2010 г.г. можно рассчитывать на создание новой сырьевой базы в Восточной Сибири и Якутии. В настоящее время использование полезных компонентов газа в нашей стране не отвечает потенциальным возможностям сырьевой базы и не соответствует мировой практике. За последние 25 лет запасы конденсата возросли в 100 раз, а его выделение не превышает 3-6 млн. т в год.

В то же время за рубежом действует более 1500 заводов по переработке природного и попутного нефтяного газа и газовых конденсатов, на которых ежегодно вырабатывается более 160 млн. т продукции, в т.ч. 21 млн. т этана, около 18 млн. т пропана и 14 млн. т бутанов. При этом наблюдается устойчивая тенденция увеличения производства указанных продуктов и их использования в качестве химического сырья.

Нефть, природный газ, а также продукты их переработки составляют основу топливно-энергетического комплекса Российской Федерации и определяют экономическое развитие других отраслей и страны в целом. Однако, хотя Россия и занимает одно из ведущих мест в мире по запасам нефти, наиболее крупные месторождения характеризуются высокой степенью выработки. Так, например, Самотлорское месторождение выработано на 65%, Ромашкинское - на 85%, Арланское - на 77% и т.д.

Добыча нефти в России по сравнению с 1988 годом, когда был достигнут её максимальный уровень, снизилась почти в 2 раза к 1997 году, когда впервые был превышен уровень предыдущего года.

В табл. 1 приведены данные по добыче нефти в России, начиная с 1988 г. В последние годы намечается тенденция к росту добычи нефти.

Таблица 1.

Добыча нефти в России, млн.т.

1988 г.	1989 г.	1990 г.	1991 г.	1992 г.	1993 г.	1994 г.	1995 г.
569	552	516	452	386	341	318	307

1996 г.	1997 г.	1998 г.	1999 г.	2000 г.	2001 г.	2002 г.	2003 г.
301	305	303,4	305	323	348	378	415

Рассматривая долгосрочные перспективы добычи нефти в России, большинство экспертов оценивают их очень сдержанно. Открытые и вновь открываемые месторождения характеризуются большой долей трудно-извлекаемых запасов и невысокой продуктивностью. Из-за отдаленности новых нефтяных провинций, суровых природно-климатических и тяжелых геолого-экономических условий, а также отсутствия инфраструктуры возросли издержки добычи и транспорта нефти. Требуются огромные средства для того, чтобы поддерживать уровень добычи на действующих месторождениях.

В связи с этим, несмотря на наличие больших потенциальных запасов нефти, даже по оптимистическим оценкам в ближайшие три десятилетия суммарный прирост ежегодной добычи нефти вряд ли превысит 10-15%. По прогнозам доля нефти в структуре мирового топливно-энергетического баланса имеет тенденцию к снижению (табл. 2).

Таблица 2.

Прогнозный топливно-энергетический баланс мира на 2010-2050 гг., %

Виды энергоносителей	2010 г.	2020 г.	2050 г.
Нефть	35-39	30	28-29
Природный газ	24-25	29	28-30
Уголь	18-19	17	22-24
Прочие	13-14	24	20

По данным МАГАТЭ, ОПЕК, департамента промышленного развития ООН.

В то же время, по разведанным запасам газа и объемам его добычи Россия занимает первое место в мире. Текущие запасы природного газа составляют 40 трл.куб.м, а разведанность неосвоенных сырьевых ресурсов (НСР) - 24,6%. Всего на территории Российской Федерации (РФ) и других стран СНГ сосредоточено около 40% всех мировых запасов природного газа, в то время как на долю США приходится 6-7%, стран Западной Европы 5-6% и Ирана 14%. Объемы добычи газа в РФ за последние годы имели тенденции к росту. Доказанные извлекаемые мировые запасы природного газа за последние 10 лет ежегодно увеличивались на 5

трлн.куб.м. Уменьшение добычи газа в период 1991-1996 гг. объясняется скорее снижением покупательной способности потребителей, неплатежами, а не ухудшением технического и экономического состояния отрасли.

Добыча газа в России надежно обеспечена разведанными запасами.

В настоящее время Россия располагает крупными газовыми и газоконденсатными месторождениями. Среди них газоконденсатные месторождения Республики Коми – Вуктыльское, Печерогородское, Печерокожвинское, Пашнинское, Лаявожское, все они входят в состав Тимано – Печорской нефтегазоносной области.

Из месторождений Урало – Поволжья (их около 180) наиболее значительными являются Оренбургское и Астраханское.

Более 70 газовых и газоконденсатных месторождений открыто в Тюменской, Томской, Новосибирской областях, Краснодарском крае.

Из 680-700 млрд. куб. м, намечаемых к добыче в 2005 году 600-630 млрд. куб. м будет обеспечивать Западная Сибирь. На севере Тюменской области, относящейся к газоносной области Западной Сибири, открыты крупные газоконденсатные месторождения – Уренгойское, Ямбургское, Заполярное, Надымское, Юбилейное, Песцовое. В рассматриваемую перспективу начнется освоение Ямальского газодобывающего района. Темпы развития добычи газа будут определяться спросом на него на внешнем рынке. В табл. 3 приведены данные о росте добычи газа в РФ по двум возможным сценариям развития.

Таблица 3.

Динамика добычи газа в России, млрд.м³

Регионы	1995 г.	I вариант.			II вариант.		
		2000 г.	2005 г.	2010 г.	2000 г.	2005 г.	2010 г.
Россия, всего В том числе:	595	640	700	760	612	660	700
Западная Сибирь Из них районы:	519	585	630	670	557	600	630
Надым- Пуртазовский	519	565	600	610	537	570	600
Ямальский	—	—	—	30	—	—	—
Другие газодобывающие районы России Из них	46,5	55	70	90	55	56	70
Северный	4,1	6,0	9,0	10	6,0	9,0	10
Штокмановское месторождение	—	—	—	20	—	—	—

В Восточной Сибири наиболее крупными газоконденсатными месторождениями являются Усть – вилюйское, Средне – вилюйское, Мастахское.

Основными газоконденсатными месторождениями Сахалинской области являются Тунгор, Эрри и некоторые другие.

Основные газодобывающие районы Северного Кавказа находятся в периоде падающей добычи, т.к. перспективные горизонты располагаются, как правило, на больших глубинах. Наиболее крупными месторождениями в этом районе являются Восточно – камышанское, Русский хутер, Степное, Солончаковье и ряд других.

Из стран СНГ газовыми и газоконденсатными месторождениями располагают: Украина (в Восточной части – Днепроовско – донецкая впадина и Донбас), Казахстан, Туркмения, Узбекистан.

Таким образом развитие сырьевой базы для топливно-энергетического комплекса страны и для производства различных химических продуктов характеризуется двумя основными тенденциями:

- небольшим увеличением объемов добычи нефти при одновременном возрастании ее себестоимости из-за вложения значительных средств в разработку малопродуктивных и выработанных месторождений, а также роста затрат на транспорт;

- стабильным ростом объемов добычи природного газа, который используется неквалифицированно, в основном как бытовое и промышленное топливо.

Последнее обстоятельство является серьезной предпосылкой к тому, чтобы именно природный газ стал будущей сырьевой базой для производства химических продуктов. Помимо технического отставания от мирового уровня, высокой степени изношенности оборудования, низкого качества получаемых нефтепродуктов нередко случаи нестабильности обеспечения отечественных нефтеперерабатывающих заводов нефтью. С учетом требований к объемам и качеству нефтепродуктов в перспективе не исключена ситуация, когда может возникнуть их дефицит и необходимость привлечения для его компенсации альтернативных моторных топлив, в том числе полученных “ожижением” метана, а также сжатого и сжиженных газов. Уменьшение поставок нефти на отечественные нефтеперерабатывающие заводы привело к сокращению производства сырья для нефтехимической промышленности.

Из-за того, что основная часть полупродуктов и мономеров для производства синтетических материалов и органических химических продуктов базируется на сырье, получаемом на НПЗ, и в связи со спадом в нефтеперерабатывающей промышленности, стабилизация и дальнейший рост производства высокоэффективной химической продукции может сдерживаться из-за недостаточных ресурсов углеводородного сырья с НПЗ, в первую очередь, прямогонных бензиновых фракций.

Поэтому проблема надежного снабжения предприятий нефтехимической и химической промышленности углеводородным сырьем

может быть решена привлечением в качестве химического сырья природных газов и газоконденсатов. Россия располагает самыми большими в мире разведанными запасами природного газа, из которых значительная часть представлена запасами этансодержащего природного газа.

Современное состояние газоперерабатывающей промышленности России

Основные сырьевые запасы перерабатывающих предприятий ОАО "Газпром" сосредоточены в Надым - пуртазовском регионе, Оренбургской и Астраханской областях, на полуострове Ямал, в республике Коми и в Томской области.

В составе ОАО «Газпром» эксплуатируется шесть газо- и конденсатоперерабатывающих заводов и шесть малотоннажных установок по получению моторных топлив, используемых для местных нужд. Имеющиеся в настоящее время в газоперерабатывающей подотрасли мощности ориентированы, в основном, на очистку сырого газа от “кислых” компонентов и стабилизацию конденсата, а также на получение сопутствующих этим процессам продуктов (ШФЛУ - широкая фракция легких углеводородов, сжиженный газ, сера, одорант и т.д.). Имеются производства по получению моторных топлив из стабильного газового конденсата.

Газоперерабатывающая промышленность в ОАО «Газпром» представлена Сосногорским, Астраханским и Оренбургским ГПЗ. Последний работает в едином комплексе с Оренбургским гелиевым заводом. Кроме этих заводов, моторные топлива получают на Уренгойском заводе подготовки газового конденсата для нужд газодобывающего района. На Сургутском заводе стабилизации конденсата осуществляют стабилизацию и первичную переработку дезанизированной нефтегазоконденсатной смеси. Получаемый при этом этансодержащий газ рассматривается в качестве сырья для строящегося Уренгойского нефтегазохимического комплекса мощностью 300 тыс. т с последующим расширением до 600 тыс.т в год. На заводе имеется также ГФУ для получения изопентана, пропана и смеси бутанов. На промыслах функционирует шесть малотоннажных установок по производству моторных топлив для местных нужд. К перспективным предприятиям можно отнести ГПЗ ОАО «Востокгазпром», строительство которого намечено в 2003 г.

Все указанные выше предприятия можно отнести к передовым в России, однако они имеют ряд проблем, которые приводят к некоторому снижению эффективности их эксплуатации:

- недостаточная загрузка по сырью;
- высокая степень изношенности;
- низкая автоматизация процессов;
- недостаточная глубина переработки сырья.

Кроме того, имеется ряд проблем, характерных для отдельных

предприятий.

Первоначально Оренбургский и Астраханский ГПЗ были ориентированы на очистку газов от «кислых» компонентов и стабилизацию конденсата. С целью расширения номенклатуры конкурентоспособной продукции на Астраханском, Уренгойском и Сургутском заводах началась переработка стабильного конденсата и нефти с выработкой автомобильных бензинов, дизельных топлив, мазута. Опыт передовых стран показывает, что основным направлением переработки газовых конденсатов является получение на их основе товарных продуктов – авто- и авиабензинов, дизельного топлива. Переработка газоконденсатов проводится на нефтеперерабатывающих заводах или на специализированных заводах по переработке газового конденсата. На Сосногорском ГПЗ производится технический углерод, осуществляется восстановление автомобильных покрышек.

Таким образом, в настоящее время переработка природных газов на газоперерабатывающих заводах ограничивается их первичной переработкой и выработкой различных видов топлив, а также выделением некоторых индивидуальных углеводородов, гелия и смеси природных меркаптанов, используемых как одорант. Химическая переработка представлена, в основном, двумя процессами – производством газовой серы методом Клауса и производством сажи (печной, термической, канальной).

Основные направления химической переработки природных газов

Выделяемые из газа углеводороды являются ценным сырьем для производства различных химических продуктов. Именно с этих позиций в настоящее время пересматривается концепция переработки природных газов.

При рассмотрении вариантов развития переработки природных и попутных газов на перспективу одной из основных задач является анализ состояния эксплуатации и загрузки действующих мощностей по переработке газовых ресурсов и газоконденсатного сырья. При разработке перспективных прогнозов обеспечения углеводородным сырьем нефтехимической и химической промышленности следует учитывать необходимость решения следующих задач:

- более полное использование ресурсов попутного газа, как наиболее эффективного вида сырья для нефтехимии. Значительная часть этого сырья в настоящее время сжигается на факелах;

- решение проблемы транспортировки широкой фракции с легких углеводородов (ШФЛУ), в том числе для незагруженных мощностей на нефтехимических комбинатах;

- оценка потребностей в газовом сырье для производства крупнотоннажных нефтехимических продуктов: олефинов, ароматических углеводородов, метанола, сажи, мономеров для производства

синтетических каучуков и других полимерных материалов;

-анализ возможностей использования газовых ресурсов для производства моторных топлив.

Многолетний опыт ряда стран, имеющих аналогичные по масштабам с Россией мощности газодобывающих предприятий (например, США и Канада), показал высокую эффективность базирования нефтехимической и химической промышленности на легких промышленных углеводородах: этане, пропане, бутане. Практически все крупные нефтегазовые компании применили такую схему переработки природного газа – извлечение этана и пропана, пиролиз легких углеводородов, производство химических продуктов и синтетических полимеров на базе газового сырья.

По современному уровню потребления химических материалов на душу населения, отставание России от других стран мира стало угрожающим. Для примера: в США на 1 чел. потребляется 148 кг пластмасс и синтетических смол, а в России - 11кг; синтетических волокон и нитей соответственно 17,7 и 0,9 кг, синтетических моющих средств 13,2 и 2,3 кг, лакокрасочных материалов - 19,2 и 3,2 кг. В настоящее время в России производится 4 кг полиэтилена на 1 чел, в то время как в Германии 25 кг, а в США – 28 кг.

В балансе конструкционных материалов доля прогрессивных пластмасс в России на порядок ниже, чем в США или других развитых странах. А ведь показатель доли пластмасс в структуре конструкционных материалов является одним из индикаторов степени развития экономики.

Остановимся несколько подробнее на основных направлениях химической переработки газообразных углеводородов, как реализованных в промышленности, так и перспективных.

В настоящее время на базе основного компонента природного газа - метана создано новое направление науки «Химия C_1 », а также группа химических производств. Проект «Эпоха метана» базируется на нескольких фундаментальных позициях, а именно, надежность и доступность сырьевой базы, технологичность и благоприятные экологические характеристики природного газа, возможность получения конечных продуктов переработки газа с приемлемыми технико-экономическими показателями.

Среди крупнотоннажных продуктов, получаемых из метана, - метанол, аммиак, ацетилен, галогенпроизводные. В свою очередь, на базе аммиака, метанола, ацетилена производятся десятки химических продуктов, таких как карбамид, формальдегид, карбамидно-формальдегидные смолы, высокооктановый компонент бензинов - метилтретбутиловый эфир, меламина и смолы на его основе, азотные удобрения и др.

В основе синтеза большинства продуктов на базе метана лежит взаимодействие метана с кислородом или водяным паром, в результате которого получается синтез-газ - смесь оксида углерода и водорода в

различных пропорциях. Это направление химической переработки метана является наиболее масштабным в настоящее время.

Важной задачей, является также разработка эффективной технологии производства синтез-газа. В последние годы разработан ряд новых модификаций этого процесса с получением синтез-газа с заданными соотношениями оксида углерода и водорода. Наиболее интересные технологии разработаны датской фирмой «Халдор Топсе» (усовершенствованная паровая конверсия и сочетание неполного окисления и адиабатической конверсии), американской фирмой «Хоу-Бейкер Инжинирз Инк» (автотермический процесс), российскими учёными («Тандем-процесс»).

Необходимо подчеркнуть, что стадия получения синтез-газа наиболее капиталоемкая в процессах «С₁-химии» и составляет 45-60% от всех капитальных затрат. В методах получения синтез-газа, предусматривающих применение кислорода, весьма велики связанные с ним эксплуатационные затраты.

Одним из перспективных направлений разработки эффективных технологий получения синтез-газа является применение керамических мембран, которые имеют и каталитический эффект. Это довольно простая и, следовательно, дешевая технология, активно разрабатываемая в США, но на сегодня не вышедшая за рамки лабораторных исследований.

На основе синтез-газа возможно получение большинства крупнотоннажных химических продуктов. Важное преимущество процессов на основе синтез-газа состоит в том, что он может быть легко переработан в более удобные для транспортировки метанол, либо смесь жидких углеводородов.

Наиболее крупными потребителями синтез-газа являются производства метанола, углеводородов по Фишеру-Тропшу процессы карбонилирования, преимущественно оксосинтез, а также синтез аммиака.

Синтез метанола на основе оксида углерода и водорода впервые в промышленном масштабе был реализован в Германии в 1923 году. Потребление метанола в мире постоянно растет, он используется как растворитель, из него получают формальдегид (на это расходуется около 50% метанола), уксусную кислоту, метил-трет-бутиловый эфир – высокооктановую добавку к автомобильным бензинам. Метанол может быть использован как моторное топливо или как добавка к нему. На его основе можно также получать углеводородные топлива: при пропускании метанола через слой сверхвысококремнеземных синтетических (СВК) цеолитов образуется либо смесь алканов и алкенов C₅-C₁₀, с большим количеством ароматических углеводородов, либо смесь низших олефинов C₂-C₄. Однако эти процессы ещё не нашли практического применения.

На базе синтез-газа можно получить искусственное жидкое топливо по реакции Фишера-Тропша. Этот метод был впервые реализован в 1923 г. в Германии на основе оксида углерода и водорода, получаемых из угля. С появлением на мировом рынке дешевой нефти получение искусственного

жидкого топлива почти повсеместно было приостановлено. Однако в 50-х годах XX века производство моторных топлив из CO и H₂ на железных катализаторах, было организовано в ЮАР, где фирмой «Сасол» построено три комплекса общей мощностью более 4 млн. т. в год. Синтез-газ получают газификацией угля. В то же время на заводе фирмы МОСГАЗ (ЮАР) по этому же методу получают синтетическое жидкое топливо (СЖТ) из природного газа (через синтез-газ).

Установка мощностью 50 тыс. т. в год работала в Новочеркасске (Россия) с использованием кобальтового катализатора, созданного в Российской Академии Наук (чл.-корр. РАН А.Л. Лапидус).

Одним из важных продуктов, получаемых на основе синтез-газа, является диметиловый эфир, который может быть использован для химических синтезов и как дизельное топливо. В связи с ужесточением требований к охране окружающей среды в большинстве стран запрещено применение в качестве антидетонационной добавки к бензинам тетраэтилсвинца. Поэтому возрастают объемы использования различных кислородсодержащих соединений в качестве высокооктановых компонентов топлив. Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ), о котором мы уже упоминали, является одной из наиболее перспективных высокооктановых добавок, однако его производство сдерживается дефицитом одного из сырьевых компонентов - изобутилена и высокой стоимостью. Диметиловый эфир (ДМЭ), который также используют для повышения октанового числа автомобильных бензинов и в качестве дизельного топлива, может быть получен на базе более дешевого и доступного сырья - природного газа. На первой стадии из природного газа получают синтез-газ, на второй - метанол, на третьей - дегидратацией метанола получают диметиловый эфир. Такой трехстадийный процесс сложен и дорог. Недавно показана принципиальная возможность одностадийного получения ДМЭ из синтез-газа в мягких условиях с высокой селективностью. ДМЭ может быть использован в качестве экологически чистого и всесезонного (не замерзающего) заменителя дизельного топлива. Технология получения ДМЭ разработана датской фирмой «Халдор Топсе». В России в Институте нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН также разработана технология производства ДМЭ. (проф. А.Я. Розовский, проф. Ю.А. Колбановский)

Большой интерес представляют следующие химические синтезы на основе синтез-газа.

Одностадийный синтез спиртов C₁-C₄. Их можно получить из синтез-газа на медьсодержащих катализаторах с выходом 20-70% при умеренных условиях. Потенциальный интерес синтез из CO и H₂ изобутанола, разработанный фирмой «БАСФ» (Германия).

- Гидроформилирование олефинов (оксосинтез) на металлокомплексных катализаторах с получением альдегидов и первичных спиртов.

- Производство уксусной кислоты карбонилированием метанола,

впервые осуществленное фирмами «БАСФ» (ФРГ) и «Монсанто» (США). В г. Северодонецке (Украина) эксплуатируется модифицированный родиевый катализатор этого процесса, разработанный А.Л. Лапидусом.

- Олигомеризация этилена с оксидом углерода с получением сополимера нового класса.

- Карбонилирование пропилена в присутствии метанола с последующим дегидрированием полученного продукта и получением метилметакрилата - полупродукта для производства полиметилметакрилата.

- Окислительное карбонилирование бутадиена в присутствии металлокомплексного катализатора с получением адипиновой кислоты.

Получение этиленгликоля из синтез-газа. Это альтернативная технология обычной технологии получения этого продукта - окислением этилена с последующей гидратацией оксида этилена, так как последняя характеризуется низкой селективностью (менее 70%) и зависимостью от нефтяных источников сырья. Разработана технология фирмой «Юнион Карбайд» (США), но процесс еще не готов к промышленному внедрению из-за высокого давления, дороговизны родиевого катализатора и больших потерь при рециркуляции.

Как перспективные направления переработки синтез-газа следует отметить:

- производство винилацетата карбонилированием метилацетата;
- производство уксусного ангидрида двухстадийным методом через стадию карбонилирования метилацетата или парофазным карбонилированием диметилового эфира и метилацетата;
- производство изоцианатов и карбаматов карбонилированием нитросоединений;
- получение диметилкарбоната окислительным карбонилированием метанола;
- получение ацетальдегида карбонилированием метанола;
- получение дифенилкарбоната окислительным карбонилированием фенола.

Большой интерес представляет также переработка низших ненасыщенных углеводородов, получаемых при пиролизе или дегидрировании углеводородов природных газов, в полимерные материалы: полиолефины и пластмассы на их основе, синтетические каучуки.

Широкие возможности открываются в использовании этансодержащего газа: получение полиэтилена, этиленгликолей, винилацетата, стирола и полимеров на их основе.

Поэтому перспективы развития газоперерабатывающей отрасли в целом связаны, прежде всего, с добычей и переработкой этансодержащего газа, добываемого предприятиями ОАО «Газпром». Анализ сырьевой базы ОАО «Газпром» показывает, что имеется большой резерв для развития действующих и создания новых ГХК, использующих в качестве сырья

легкие углеводороды. Все более актуальной становится задача более полного извлечения всех целевых продуктов, входящих в состав природного газа и их комплексное, рациональное и квалифицированное использование потребителями.

Перспективы развития газохимии связаны также с увеличением объемов переработки жидких углеводородов – газового конденсата.

Дальнейшее совершенствование технологии переработки газового конденсата на предприятиях ОАО «Газпром» будет быть направлено на улучшение экологических свойств автобензинов и дизельного топлива, что позволит им приблизиться к мировым стандартам. По автобензинам – это снижение содержания бензола и суммы ароматических углеводородов, уменьшение давления насыщенных паров и использование кислородсодержащих соединений. По дизельному топливу – снижение содержания сернистых и ароматических соединений, повышение цетанового числа.

Для выполнения поставленной задачи потребуется использование современных катализаторов для гидроочистки и риформинга, а также присадок различного функционального назначения.

Освоение больших запасов шельфовых месторождений природного газа невозможно без разработки коммерчески оправданной схемы транспортирования этого энергетического потенциала. Для морских месторождений эта проблема осложняется отсутствием надежных решений по сбору и подготовке газа. Возможными решениями этой задачи являются криогенное ожижение природного газа или его конверсия в жидкие углеводороды, либо метанол, непосредственно в районах добычи.

Получение моторных топлив из газа, замена жидких углеводородов, применяемых в качестве сырья в нефтехимии, на природный газ и другие источники газообразного углеводородного сырья необходимо рассматривать в перспективе как задачу по реализации части объема добываемого природного газа не в качестве топлива, а в виде готового продукта.

В России утилизация низконапорных газов, сжигаемых на факелах, не получила распространения, в то время как в зарубежных странах в этом направлении накоплен значительный опыт. Одной из причин недостаточно высокой степени утилизации попутного газа в районах Западной Сибири являются трудности с использованием сжиженного нефтяного газа (СНГ). В настоящее время не решены вопросы широкого применения СНГ непосредственно на местах его производства, а транспорт продукции по железной дороге дорог. Создалась ситуация, когда значительные территории Западной Сибири испытывают потребность в энергоносителях, а имеющиеся ресурсы СНГ не используются в должной мере. Более того, газодобывающее предприятие платит значительные штрафы за выбросы вредных продуктов сгорания газа на факелах. Очевидно этот порочный круг может быть разорван, если одновременно с созданием установок, утилизирующих низконапорные газы, будут налажены структуры и

усовершенствованы технические средства использования СНГ в быту, в коммунальных целях (котельные), в качестве моторного топлива на автотранспорте и в малой авиации.

В ближайшие годы в газовой отрасли будут появляться «выработанные» газовые и нефтегазоконденсатные месторождения. Запасы неизвлеченного газа будут исчисляться десятками, а позже и сотнями миллиардов кубических метров.

Организация рационального использования остаточных низконапорных запасов таких месторождений путем строительства непосредственно на месторождениях малотоннажных (малогабаритных) установок химического, энергетического и другого профиля позволила бы получить дополнительные объемы товарной продукции и возможно, повысить эффективность газовой отрасли в целом.

В связи с возрастающими объемами производства газовой серы необходимо форсировать работы, направленные на получение новых серосодержащих соединений (индивидуальные меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, присадки к маслам, строительные и дорожные материалы и т.п.).

Для реализации поставленных задач по развитию действующих и созданию новых газоконденсатоперерабатывающих мощностей необходимо проведение ряда мероприятий:

1. Реконструкция действующих мощностей газоконденсатоперерабатывающих предприятий с насыщением их вторичными процессами, улучшающими качество товарной продукции, повышением глубины извлечения целевых компонентов и сокращением вредных выбросов.

2. Создание газоперерабатывающих и газохимических производств на базе сырьевых ресурсов крупных газоконденсатных месторождений Западной Сибири с получением полимерной и другой химической продукции.

3. Организация строительства установок по утилизации низконапорных газов с производством фракций C_3 - C_4 , C_{5+} и товарного газа.

4. Организация производств синтетических жидких углеводородов из природного газа.

5. Расширение ассортимента серосодержащей продукции и модификаций элементарной серы на базе газовой серы Оренбургского и Астраханского ГПЗ.

6. Снижение экологической нагрузки в районах расположения газоперерабатывающих заводов и газохимических комплексов.

7. Разработка научно-технических и организационных мероприятий, направленных на снижение капитальных затрат на вновь вводимых

комплексах по переработке газа и конденсата, а также эксплуатационных затрат на действующих предприятиях. На ряде газоперерабатывающих заводов рассматриваются перспективные направления химической переработки газового и газоконденсатного сырья с получением ценных продуктов.

Так, на Ново-Уренгойском газохимическом комплексе в настоящее время осуществляется строительство завода по выпуску полиэтилена мощностью 300 тыс. т/год. В перспективе намечено создание производства по выпуску 250 тыс.т/год метанола для поставки на Сургутский завод стабилизации конденсата (ЗСК) в качестве сырья для синтеза МТБЭ. Рассматривается вопрос о строительстве мощностей по производству 100 тыс.т/год полипропилена.

Разработан проект строительства завода по выпуску метанола в г.Архангельске мощностью около 900 тыс.т./год для экспорта в Западную Европу (проект «Метапром»). В перспективе предполагается расширение номенклатуры выпускаемой продукции (формальдегид, уксусная кислота и др).

В г. Кохтла-Ярве (Эстония) планируется реконструкция и строительство новых установок на бывшем заводе азотных удобрений ПО «Сланцехим», что позволит осуществить:

- производство метанола (450 тыс.т./год) для приоритетного использования на действующих предприятиях стран Балтии и экспорта возможного избытка в страны Северо-Западной Европы;

- карбамидов (600 тыс.т./год),

- аммиака (450 тыс.т/год).

На Сургутском заводе стабилизации конденсата для углубления переработки сырья и расширения номенклатуры вырабатываемой продукции ведется строительство установки каталитического риформинга, блока каталитической депарафинизации и гидроочистки дизельной фракции и блока гидроочистки реактивного топлива производительностью 750 тыс.т/год. Рассматривается также вопрос о создании производств по выпуску полимерной продукции и МТБЭ.

На Сосногорском ГПЗ планируется расширение номенклатуры производимого техуглерода. Разработан проект создания в составе Сосногорского ГПЗ производства полиэтилена (2 установки по 100 тыс.т./год каждая).

На Оренбургском гелиевом рассматривается увеличение выработки этана до 500 тыс.т./год, а на Оренбургском ГПЗ – производство индивидуальных меркаптанов и установка грануляция серы мощностью 350 тыс.т./год. В настоящее время Оренбургский газоперерабатывающий комплекс связан 600-километровым этанопроводом с Казанским заводом органического синтеза и только с учетом этой кооперационной связи может быть причислен к газохимическим объектам.

Развитие Астраханского газохимического комплекса (АГХГ) предусматривает создание на базе товарного газа, содержащего 4% этана,

выпуск химической продукции. Одним из возможных вариантов развития АГХК является строительство завода по выпуску полистирола или полиэтилена. Однако пока этот проект не реализован.

Анализ потенциальных ресурсов ценных компонентов газового сырья и их использования для развития газохимии, показывает, что Россия располагает мощной сырьевой базой углеводородов в составе природных газов и газоконденсатов.

Переработка газового сырья в жидкие углеводороды может существенно пополнить ресурсы моторных топлив, особенно для регионов, имеющих природный газ, но удаленных от НПЗ. При освоении новых газовых месторождений, расположенных далеко от районов потребления газов, переработка углеводородных газов в жидкие углеводороды может стать серьезной альтернативой дальнему транспорту газа по газопроводам.

Газохимические производства должны стать приоритетным направлением развития газовой промышленности в России. Мировая практика показала, что наиболее высокую доходность от реализации нефтехимической продукции имеют компании, располагающие собственными сырьевыми ресурсами. Развитие газохимии даст возможность нашей стране не зависеть от изменения ситуации по ценам на природный газ на мировом рынке и получать высокие доходы от конкурентноспособной и высокоэффективной продукции.

Развитие газохимической промышленности может стать определяющим в возрождении Российской экономики.

1.2. Состав природных газов и газоконденсатов

Все углеводородные газы по их происхождению можно разделить на две большие группы: природные газы и газы нефтеперерабатывающих заводов.

Природные газы – это газы, добываемые непосредственно из земных недр, в зависимости от условий залегания они имеют различный состав. Углеводородные природные газы могут быть извлечены из месторождений трех типов: чисто газовых, нефтяных и газоконденсатных.

Газы чисто газовых месторождений (к ним чаще всего применимо название природный или сухой газ), в основном состоят из метана, содержание которого достигает 98%. Для ряда месторождений содержание парафинов C_2-C_4 составляет 1,5-7,0%

Попутные газы – газообразные углеводороды, сопровождающие сырую нефть, в условиях пластового давления растворенные в нефти и выделяющиеся в процессе ее добычи. Эти газы содержат 30-80% метана, 10-26% этана, 7-22% пропана, 4-7% бутана и изобутана, 1-3% н-пентана и высших н-алканов. В этих газах содержатся также сероводород, диоксид углерода, инертные газы.

Газы газоконденсатных месторождений по составу близки к попутным газам, но выносятся на поверхность в сконденсированном виде в

небольших количествах (50-500 г/н.куб.м. газа) более тяжелые углеводороды (конденсаты), кипящие до 200-300° С.

Газы нефтеперерабатывающих заводов – это легкие углеводороды, образовавшиеся при переработке нефти в результате деструктивных процессов (пиролиз, термический и каталитический крекинг, коксование, каталитический риформинг). Эти газы содержат насыщенные и, в отличие от природных газов, ненасыщенные углеводороды C₁-C₅, а также водород и сероводород.

Природные газы

В данном курсе лекций в соответствии с программой мы рассматриваем вопросы переработки только природных газов.

Крупнейшие отечественные месторождения природного газа в настоящее время находятся в северных районах Западной Сибири – Уренгойское, Медвежье, в Заполярье (полуостров Ямал), в Оренбургской области и Прикаспии (Астраханское, Карачаганакское, последнее находится на территории Казахстана). К наиболее крупным газовым месторождениям в странах СНГ относятся: Шебелиновское (Украина), Газлинское (Узбекистан), Шатлыкское (Туркменистан).

В табл. 4 приведен состав природных газов основных газовых и газоконденсатных месторождений. Общее, что характеризует газы чисто газовых месторождений – высокое содержание метана от 75 до 98% и соответственно высокая теплота сгорания. Содержание тяжелых углеводородов (C₅ и выше) невелико /0,02 – 0,20% (об)/. Большинство газов содержит 1-5% (об) неуглеводородных примесей: инертные газы (азот и диоксид углерода) и сероводород. Кроме этих примесей, природные газы газовых и газоконденсатных месторождений содержат в небольших количествах гелий, аргон, сероуглеродные (COS и CS₂), а также сероорганические – меркаптаны (RSH) – соединения. Природные газы, как правило, или не содержат сероводород или содержат его в незначительных количествах - на уровне долей процента. Однако газы трех крупных газоконденсатных месторождений – Оренбургского, Карачаганакского и особенно Астраханского - содержат его в значительных количествах /от 1,7 до почти 25% (об)/. Это серьезно осложняет переработку этих газов, но дает возможность получить ценный продукт – серу. Производство серы из газов Астраханского газоконденсатного месторождения достигает 5% от мирового производства этого продукта. Соотношение отдельных компонентов природных газов может меняться в широких пределах, что оказывает влияние на выбор поточной схемы газоперерабатывающего завода.

Таблица 4

Состав природных газов некоторых газовых и газоконденсатных месторождений

Месторождения	Содержание компонентов								Плотность, кг/м ³	Выход конденсата, г/м ³	Содер. в газе C ₃ H ₈ + г/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ P ₁₀	ΣC ₅ H ₁₂	N ₂	H ₂ S	CO ₂			
Уренгойское, Зап. Сибирь	97,88	0,82				1,09		0,21	0,724		—
Уренгойское	85,31	5,81	5,31	2,05	0,18	0,90	—	0,44	0,870	200—250	168
Медвежье	98,56	0,17	0,01	0,02	0,02	1,00		0,22	0,724	5—10	1
Мессояхское	99,00	0,06	0,04	—	—	0,40	—	0,50	0,738	—	—
Оренбургское, Оренбургская область	85,10	3,80	1,70	0,80	1,50	4,80	1,7	0,60	0,862	75—100	91
Покровское, Оренбургская область	66,99	5,20	1,97	2,60	—	22,94	0,2	0,10	0,952	—	106
Вуктыльское, Республика Коми	84,10	7,40	2,00	0,60	0,30	5,10		0,10	0,838	350—400	74
Астраханское, Астраханская обл. *	47,48	1,92	0,93	1,06	2,58	1,98	22,50	21,55	—	260—270	159
Карачаганакское, Казахстан	82,05	5,33	2,13	0,81	0,27	0,79	3,62	5,00	—	—	—
Газлинское, Узбекистан	94,60	2,06	0,27	0,32	0,22	2,30	0,07	0,16	0,755	15—20	18
Шатлыкское, Туркменистан	95,05	1,63	0,20	0,07	0,10	1,75	—	1,20	0,759	20—25	7
Шебелиновское, Украина	92,95	3,90	1,15	0,20	0,21	1,50	—	0,09	0,782	10—15	30

*Газ содержит также (в мг/м³): COS - 1000, CS₂ - 10, меркаптанов - 2000

Состав попутных газов сложнее – большинство из них содержит углеводороды C_6 и выше, содержание метана может колебаться в очень широких пределах – от 5 до 83%. В состав попутных нефтяных газов входят, кроме метана, углеводороды: этан, пропан, *n*- и изобутаны, *n*- и изопентаны, гексан и т.д., а также сероводород, меркаптаны, углекислый газ, азот, гелий. Попутные нефтяные газы содержат наибольшее количество тяжелых углеводородов. Эти газы содержат значительные количества этана, пропана, бутанов, являющихся ценным сырьем для газохимии. Их ресурсы весьма велики, так как средний газовый фактор нефтяных месторождений России 95-112 куб.м/т. Газовым фактором называется количество попутных газов в куб м, приходящееся на 1 т добытой нефти. В табл. 5 приведен состав нефтяных (попутных) газов некоторых нефтяных месторождений РФ и стран СНГ, а в табл. 6 – месторождений Башкортостана.

Углеводороды попутных нефтяных газов служат для получения топливного сухого газа (главным образом, метан и этан), сырья для получения этилена (этановая фракция), сжиженных газов (пропан, изобутан и *n*-бутан), стабильного газового бензина (более тяжелые углеводороды – так называемый конденсат).

По содержанию тяжелых углеводородов (C_3 и выше) попутные нефтяные газы делятся на "тощие" — менее 50 г/м³, "жирные" — более 150 г/м³ и промежуточные 50-150 г/м³. По теплотворной способности газы классифицируются следующим образом: имеющие теплотворную способность менее 2500 ккал/м³ считаются низкокалорийными, от 2500 до 5000 ккал/м³ — среднекалорийными и более 5000 ккал/м³ — высококалорийными.

Таблица 5

Состав нефтяных (попутных) газов некоторых месторождений

Месторождение	Содержание компонентов, %(об.)									C ₃ H ₈ +, г/м ³	Плотность, кг/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	ΣC ₄ H ₁₀	ΣC ₅ H ₁₂	ΣC ₆ H ₁₄ +	N ₂	H ₂ S	CO ₂		
Самотлорское, Зап. Сибирь	82,88	4,23	6,48	3,54	1,05	0,32	1,17	–	0,32	266	0,936
Варьганское, то же	77,25	6,95	9,42	4,25	0,90	0,12	0,93	–	0,18	328	0,988
Правдинское, “	58,40	11,65	14,53	9,20	3,62	0,57	0,66	–	1,37	662	1,271
Южно-Балыкское, “	68,16	9,43	15,98	4,50	0,51	0,66	0,64	–	0,12	472	1,096
Ромашкинское, Татарстан	43,41	20,38	16,23	6,39	1,64	0,43	11,23	–	0,29	554	1,285
Туймазинское, Башкортостан	33,01	25,54	21,93	8,48	2,98	1,07	6,99	–	–	662	1,322
Кулешовское, Самарск. обл.	39,91	23,32	17,72	5,78	1,01	0,09	11,36	0,35	0,46	506	1,217
Коробковское, Волг. обл.	76,25	8,13	8,96	3,54	1,04	–	1,25	–	0,83	254	0,958
Яринское, Пермская обл.	23,90	24,90	23,10	13,90	7,80	–	6,40	–	–	1079	1,664
Каменноложское, то же	28,90	25,90	20,30	9,30	3,10	–	11,1	1,4	–	702	1,475
Гнединцевское, Украина	5,5	27,39	38,35	12,82	3,14	0,43	–	–	12,37	1203	1,846
Узень, Казахстан	83,53	8,73	3,98	1,92	0,70	0,36	–	–	0,78	164	0,893
Жетыбай, “	78,06	8,49	6,32	3,46	1,01	–	2,66	–	–	247	0,951
Речицкое, Беларусь	51,6	15,74	16,11	9,15	3,47	0,65	3,28	–	–	688	1,310

*АрУ, НфУ и ПрУ - соответственно ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды

Таблица 6

Состав нефтяных (попутных) газов месторождений Башкортостана

Показатели	Месторождения						
	Тумайзинское	Алексадровское	Шпаковское д-1	Шпаковское д-3	Серафимовское	Арланское	Ново-Хазинское
Состав газа:							
сероводород	—	0,5	—	—	—	—	—
азот	11,5	23,3	17,4	25,4	—	39,0	32,15
углекислый газ	—	0,5	—	—	0,6	2,3	—
метан	21,6	13,4	21,9	31,6	29,6	7,2	11,55
этан	19,3	13,4	10,6	13,0	17,6	8,2	6,09
пропан	27,3	25,1	27,5	20,5	31,7	21,9	17,85
и-бутан	3,7	5,0	3,4	1,8	4,0	4,0	5,74
н-бутан	9,1	9,7	10,4	4,8	5,5	9,0	9,47
и-пентан	2,4	2,0	3,1	1,1	3,1	2,4	5,70
н-пентан	2,6	3,5	3,4	0,9	3,4	3,4	—
гексан и выше	2,4	3,6	2,3	0,7	2,6	3,6	—
газовый фактор, м ³ /т	52,5	18,2	40,8	124,5	53,0	21,9	20,6

Газоконденсаты

Газовые конденсаты разных месторождений существенно различаются по групповому химическому составу и содержанию серы, количество и состав газоконденсатов зависят от характера залежи, сроков разработки и условий эксплуатации месторождения. По высокому содержанию серы резко выделяются конденсаты Оренбургского (1,18%), Астраханского (1,37%) и Карачаганакского (0,8%) месторождений. В табл. 7 приведена характеристика газовых конденсатов некоторых месторождений России и стран СНГ. В отличие от природных газов газовые конденсаты наряду с парафиновыми углеводородами в тех или иных количествах содержат нафтеновые и ароматические углеводороды.

Газоконденсаты являются существенным ресурсом углеводородного сырья. Их суммарная добыча сейчас достигает 25-28 млн т/год, что в среднем по стране составляет около 40 г на 1 куб.м добываемого газа. Однако на эксплуатируемых в России и странах СНГ месторождениях извлечение конденсата от потенциала не превышает 50-60%. В то же время в развитых капиталистических странах, обладающих крупными газоконденсатными месторождениями (США, Канада) отбор конденсата от потенциального содержания в газе значительно выше и может составить 95%.

1.3. Поточные схемы газоперерабатывающих заводов, основные продукты первичной переработки природных газов

Основное назначение газоперерабатывающих заводов – разделение газовых и газожидкостных смесей, поступающих на завод с промыслов, их осушка и очистка от нежелательных компонентов.

С газоконденсатных месторождений газ и конденсат могут транспортироваться по магистральным трубопроводам одним или отдельными потоками. Например, на Астраханский ГПЗ газ и конденсат поступают объединенным потоком, и жидкая фаза отделяется сепарацией уже непосредственно на заводе. На Оренбургский ГПЗ по отдельным трубопроводам поступают газ и нестабильный конденсат, а на заводе осуществляются механическая сепарация газа с последующей его очисткой, разделением и стабилизацией конденсата.

На Оренбургском ГПЗ - три очереди. Они, в основном, аналогичны друг другу. Отличаются, главным образом, тем, что на первых двух очередях отсутствует установка низкотемпературной масляной абсорбции, но на второй очереди присутствуют установки адсорбционной осушки и очистки газа от меркаптанов на цеолитах, а на первой очереди – установка получения одоранта. В целом каждая очередь завода – это заверченный технологический цикл, в котором осуществляется переработка газа - сепарация, очистка от нежелательных компонентов, осушка, вплоть до

получения товарных продуктов.

Примерно тот же набор процессов характерен для наиболее старого ГПЗ – Сосногорского, а также Туймазинского. На последнем - перерабатываются попутные нефтяные газы. Переработка нефтяных газов на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) сводится к выделению из газа стабильного газового бензина, сжиженных газов и технических индивидуальных углеводородов, а также гелия. Переработка попутных нефтяных газов включает следующие процессы: осушку газов от воды, очистку от сероводорода, углекислого газа и механических примесей, отбензинивание, разделение нестабильного бензина, вырабатываемого на заводе и полученного извне, с получением стабильного газового бензина, сжиженных и индивидуальных углеводородов и т.д.

Таблица 7

Показатели качества газовых конденсатов некоторых месторождений

Месторождение	Плотность при 20°С, кг/м ³	Содержание серы, % (мас.)	Фракционный состав, °С					Групповой химический состав*, % (мас.)		
			н.к.	10% (об.)	50% (об.)	90% (об.)	к.к.	АрУ	НфУ	ПрУ
Уренгойское (БУ ₁₄), Зап. Сибирь	746	0,001	30	75	141	290	360	1-10	20-60	25-60
Оренбургское	715	1,18	25	43	95	190	197	46	25	59
Вуктыльское (Республика Коми)	750	0,04	47	68	141	303	344	15	25	60
Астраханское	806	1,37	58	98	183	320	360	34	-	-
Карачаганакское	772	0,08	40	97	195	345	>360	18	21	61
Газлинское, Узбекистан	773	0,03	56	94	132	202	234	22	28	50
Шатлыкское, Туркменистан	780	0,02	103	131	207	290	322	-	-	-
Шебелиновское, Украина	-	-	44	81	128	245	289	15	34	51
Соленинское, Зап. Сибирь	758	0,01	60	85	120	206	285	-	-	-
Медвежье, тоже	-	-	210	233	254	296	360	-	-	-
*АрУ, НфУи ПрУ – соответственно ароматические, нафтеновые и парафиновые углеводороды										

Поточные схемы различных ГПЗ отличаются перечнем используемых процессов, ассортиментом выпускаемой товарной продукции, но во всех случаях представляют самостоятельные комплексы, обеспечивающие не только переработку сырья до товарных продуктов, но и предусматривающие получение на месте всех основных реагентов - абсорбентов, хладагентов, теплоносителей и т.д. Принципиальное отличие Оренбургского и Астраханского ГПЗ от остальных заводов – наличие производства газовой серы из выделенного в процессе очистки природного газа сероводорода по методу Клауса, а на Оренбургском заводе - получение одоранта из смеси природных меркаптанов, полученных в процессе щелочной очистки газовых конденсатов от меркаптанов.

Далее приводятся сведения о каждом из наиболее важных газоперерабатывающих заводов – истории его создания, структуре, ассортименте вырабатываемой продукции и перспективах развития.

Астраханский газоперерабатывающий завод

(Астраханская обл., пос. Аксарайский)

Астраханское газоконденсатное месторождение, расположенное в юго-западной зоне Прикаспийской впадины и имеющее запасы порядка 3 трлн м³ газа и 1 млрд. т конденсата, служит источником сырья для Астраханского ГПЗ. Пластовый газ Астраханского ГКМ характеризуется высоким содержанием сероводорода (25% об.), углекислоты (16 % об.), сероорганических соединений, меркаптанов и значительным содержанием углеводородного конденсата.

Астраханский ГПЗ – один из немногих заводов в мире, перерабатывающий высокосернистый природный газ. Содержание в газе сероводорода и углекислого газа после сепарации составляет почти 50%.

Проектная мощность по газу – 12 млрд.м³/год, по конденсату – 3 млн.т/год. На завод с Астраханского газоконденсатного месторождения поступает пластовая смесь. Темпы добычи газа определяются экологическими ограничениями заводской переработки, ограниченностью рынка серы. Запасов сырья достаточно для эксплуатации АГПЗ в проектном режиме в течение не менее 100 лет.

По технологическим принципам Астраханский газовый комплекс разделен на следующие объекты:

- промысел, трубопроводы для транспортировки пластовой смеси от установки промысловой подготовки газа (УППГ) до завода;
- газоперерабатывающий завод;
- магистральные трубопроводы и продуктопроводы.

Завод состоит из двух очередей производительностью 6 млрд. м³ отсепарированного газа каждая с давлением на входе 6,7 МПа и температурой 30 °С. Блок-схема Астраханского ГПЗ представлена на рис.1.

Газоконденсатная смесь поступает в коллектор перед ГПЗ, откуда распределяется на восемь технологических линий завода.

Газоперерабатывающий завод состоит из двух идентичных технологических очередей по 6 млрд.м³/год каждая.

В состав каждой очереди завода входят следующие основные структурные установки: сепарации пластового газа, очистки от H_2S газа высокого давления, осушки и отбензинивания газа, очистки и компримирования газа среднего давления, получения серы, стабилизации конденсата и очистки сточных вод.

Стабильный конденсат и ШФЛУ с двух очередей завода поступают на производство по переработке конденсата (производство №3).

Производство №3 АГПЗ практически является аналогом НПЗ и состоит из следующих основных установок:

- комбинированная установка, включающая блок атмосферной перегонки мощностью 3 млн.т/год, блок вторичной перегонки гидрогенизата и установку очистки и получения сжиженных газов;

- установка гидроочистки фракции н.к.-350°C мощностью 2 млн.т/год;

- установка каталитического риформинга бензина мощностью 1 млн.т/год.

Товарная продукция завода:

- Товарный газ, направляемый в магистральный газопровод,

- Сера газовая (жидкая, комовая, гранулированная),

- Бензин автомобильный марок А-76, А-92, АИ-95,

- Дизельное топливо Л 02-40,

- Котельное топливо (мазут) М40 и М100,

- Пропан-бутан технический (ПБТ),

- Бутан технический (БТ).

В настоящее время продукция завода не полностью удовлетворяет современным требованиям к качеству выпускаемых моторных топлив и глубине переработки сырья. Требования рынка обуславливают необходимость увеличения доли производства высокооктановых бензинов АИ-92 и выше.

Кроме того, на заводе имеется ряд «узких» мест, связанных с четкостью ректификации на установках атмосферной и вторичной перегонок, а также обеспечением производительности установок гидроочистки и вторичной перегонки. С этой точки зрения требуется реконструкция соответствующих установок завода и строительство новых.

В связи с этим в настоящее время на АГПЗ проводятся следующие работы:

- реконструкция блока атмосферной перегонки для повышения четкости ректификации с целью увеличения выработки дизельного топлива и снижения выхода котельного топлива;

- сооружение установки гидроочистки с целью увеличения общего объема перерабатываемого сырья и возможности отдельного гидрообессеривания бензиновой и дизельной фракций;

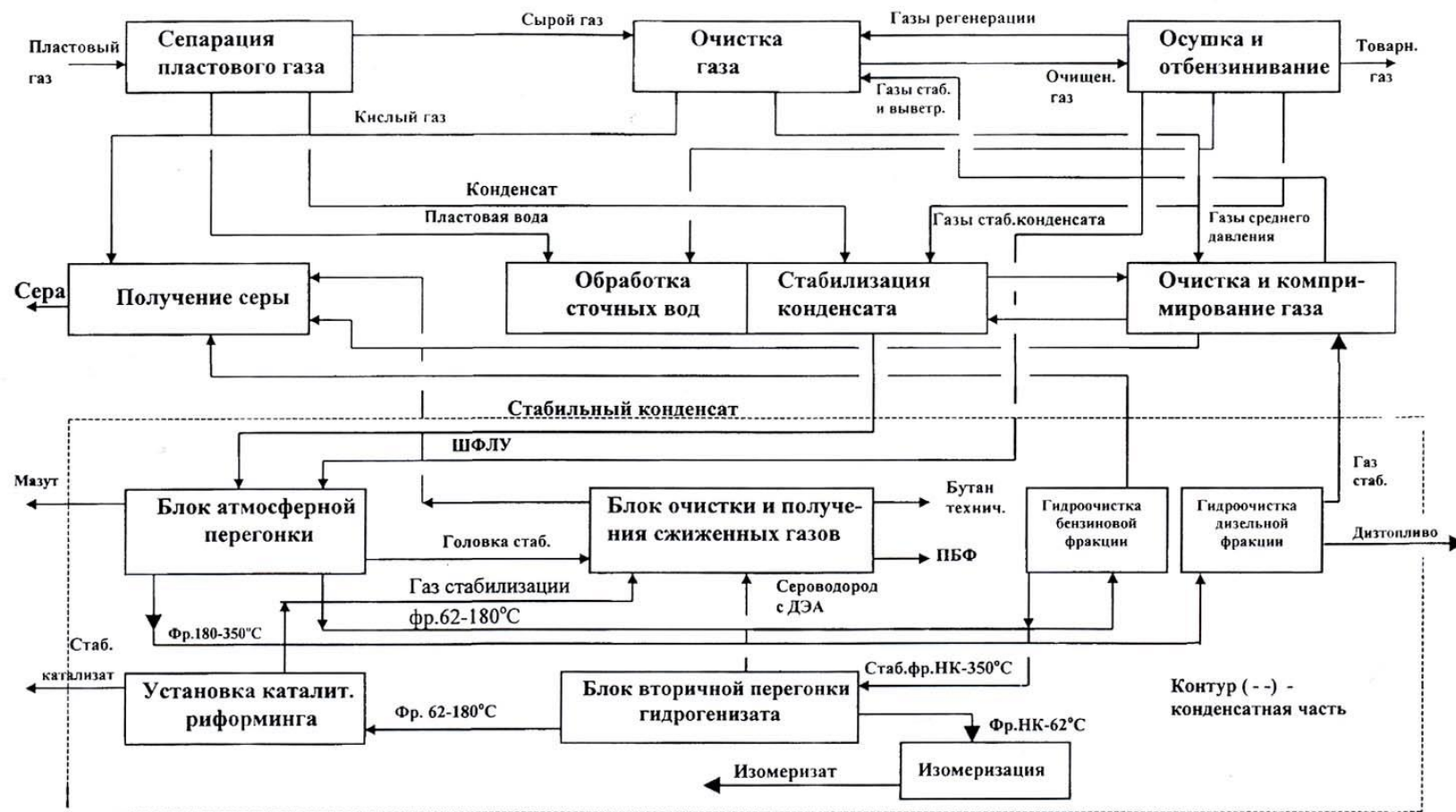


Рис. 1. Блок-схема Астраханского ГПЗ

- реконструкция блока вторичной перегонки для повышения четкости ректификации бензиновых фракций;
- сооружение установок изомеризации фракции НК-70°C и изомеризации бутанов для производства высокооктановых бензинов и снижения содержания ароматики в них.

Перспективы развития:

Развитие Астраханского газо-химического комплекса предусматривает создание на базе товарного газа, содержащего более 4 % этана и около 30 % ароматических соединений, выпуск химической продукции.

Одним из возможных вариантов развития АГХК является строительство завода по выпуску полистирола или полиэтилена.

Для снижения убытков от производства серы целесообразно развивать выпуск продукции на основе серы: сероасфальта и серобетона, изделий для строительной и дорожной индустрии и т.д.

Серобетон способен заменить, в определенной степени, обычный строительный бетон на портландцементе. В отличие от обычного бетона, в серобетоне в качестве вяжущего вместо цемента используется сера.

Серобетон, благодаря высокой плотности серы, успешно противодействует агрессивным средам (кислотным и щелочным), обладает повышенной морозоустойчивостью, водонепроницаемостью и прочностью, что особенно важно для использования его в подземных и гидротехнических сооружениях.

Сероасфальт представляет собой серобитумную смесь, предназначенную для использования в качестве дорожного покрытия. Добавление серы в состав асфальтобетона позволяет:

- повысить качество покрытия за счет повышения термостойкости;
- улучшить укладываемость смеси за счет низкой вязкости серы по сравнению с битумом (при 150°C);
- повысить срок службы покрытия и снизить его себестоимость.

Таким образом из анализа работы АГПЗ можно сделать следующие выводы:

- Высокая обеспеченность сырьем и выгодное географическое положение позволяют рассматривать Астраханский ГПЗ в качестве крупного производителя газа и нефтепродуктов для юга РФ на длительную перспективу.

- Выработка газовой серы на АГПЗ достаточна для удовлетворения потребности всей РФ в этом продукте.

- Принятые на заводе технологии переработки газа и конденсата в целом проявили себя как достаточно надежные. За время эксплуатации выявлены основные недостатки существующих технологий: недостаточное извлечение из газа ценных компонентов (этана), устаревшая технология переработки конденсата, ориентированная на выпуск низкооктанового бензина. Разрабатываются мероприятия по устранению указанных недостатков.

В 2001г. завод вышел на проектную производительность 12,0

млрд.м³/год.

Оренбургский газоперерабатывающий завод

(г. Оренбург. пос. Холодные Ключи)

Сырьевой базой Оренбургского ГПЗ является сероводородсодержащий газ Оренбургского (ОГКМ) и Карачаганакского газоконденсатных месторождений (КНГКМ). Содержание кислых компонентов в газе ОГКМ составляют (% мол.): сероводорода 1,6-2 и диоксида углерода 0,4-0,6, в газе КНГКМ - суммарно до 9, в том числе сероводорода до 4. Содержание меркаптанов в обоих газах составляет 400-600 мг/м³ (в пересчете на серу), серооксида углерода в газе ОГКМ - 20-30 мг/м³, в газе КНГКМ - до 100 мг/м³.

На заводе в настоящее время перерабатывается около 30 млрд. м³ природного газа, 4 млн. т. газового конденсата и 0,38 млн. т. нефти. Оренбургский газоперерабатывающий завод вводился в эксплуатацию тремя очередями - в 1974, 1976 и 1978 г, проектной мощностью 15 млрд. м³ каждая. Это первый Российский завод большой мощности, перерабатывающий газ с высоким содержанием сероводорода и осуществляющий стабилизацию газового конденсата. Цель создания завода – очистка газа от сернистых соединений (H₂S и RSH) и подготовка его к магистральному транспорту, производство серы и жидких углеводородов.

Схемы первой и второй очередей завода аналогичны по технологии переработки газа и включают по проекту следующие стадии (рис.2):

- очистку газа с отделением механической сепарации, сероочистку газа раствором ДЭА и низкотемпературную осушку газа с использованием пропанового холодильного цикла;
- очистку и стабилизацию углеводородного конденсата;
- производство серы по методу Клауса с доочисткой по методу Сульфрен;
- получение ШФЛУ из газа стабилизации конденсата;
- очистку газа от меркаптанов на цеолитах.

Третья очередь отличается от первых двух наличием установки низкотемпературной масляной абсорбции, на которой осуществляются одновременно отбензинивание и получение сжиженного газа, очистка природного газа от меркаптанов. Одна линия установки аминовой сероочистки и установки масляной абсорбции используется для очистки от сернистых соединений газов регенерации цеолитов при давлении 4 МПа.

Оренбургское газоконденсатное месторождение (ОГКМ) в настоящее время характеризуется падающей добычей, которая составляет около 1 млрд.м³ в год.

Планируемые объемы поставки сырья до 2010г. на ОГПЗ обеспечивают загрузку технологических установок по переработке газа на 85-95 % от проектной мощности, а по переработке жидких углеводородов – близкой к 100 %.

Основные технологические процессы ОГПЗ включают очистку газа от кислых компонентов растворами аминов, очистку газа от RSH на цеолитах, производство ШФЛУ, пропан-бутановой фракции (ПБФ) методом масляной абсорбции и стабилизации конденсата.

ОГПЗ был рассчитан по проекту на переработку 45 млрд.нм³ газа. В настоящее время проектная производительность уменьшена на 7,5 млрд. и составляет 37,5 млрд.нм³.

Общая суммарная проектная мощность установок стабилизации конденсата составляет ~ 5 млн.тонн. В настоящее время она превышает 6 млн.тонн.

Установки производства серы (Клаус и Сульфрен) работают с несколько сниженной эффективностью извлечения серы по сравнению с проектом (по проекту - 99,6 %). Основной причиной сниженной степени извлечения серы является недостаточная точность регулирования процесса (соотношения воздух: кислый газ), из-за низкой надежности измерительных и регулирующих приборов. На установках требуется модернизация теплоэнергетического оборудования.

Из анализа работы ОГПЗ видно, что:

- технологические процессы ГПЗ способны обеспечить переработку планируемых видов собственного и давальческого сырья;
- для переработки всего планируемого объема давальческого конденсата и нефти потребуется сооружение новых установок стабилизации.

Товарная продукция завода

- товарный газ,
- сера (жидкая, комовая, молотая),
- ШФЛУ, на заводе её выпускают под названием ФУМ (фракция углеводородов многокомпонентная),
- стабильный конденсат,
- сжиженный газ,
- одорант (смесь природных меркаптанов)

Перспективы развития

Развитие новых производств по переработке газа и конденсата на заводе предусматривает строительство установок:

- грануляции серы мощностью 350 тыс т/год,
- очистки газоконденсата от сернистых соединений,
- компримирования газов стабилизации,
- производства нефтепродуктов,
- производства индивидуальных меркаптанов.

В связи с предполагаемым увеличением переработки конденсата и нефти потребуется реконструкция 2-х установок стабилизации для обеспечения показателя «доля сероводорода не более 0,03 % масс».

Газ и конденсат Оренбургского ГКМ являются уникальным сырьем для производства одоранта. Производимый там одорант «СПМ» представляет собой смесь природных меркаптанов C₂-C₅. Выпуск одоранта

в настоящее время ограничен величиной 3600 тыс.тонн/год, хотя мощность установки позволяет получать до 5000 тыс.тонн/год, а потенциальное содержание меркаптанов в сырье оценивается в 8-10 тыс.тонн/год.

Планируется сокращение производства продукции, которая имеет ограниченный спрос: неочищенной от сернистых соединений ШФЛУ. Основное количество очищенной от сернистых соединений ШФЛУ будет вырабатываться на гелиевом заводе, с дальнейшей переработкой некоторой ее части в индивидуальные углеводороды C_3 - C_5 .

В перспективе предполагается сокращение производства комовой серы. Вся сера будет выпускаться только в гранулированном и в жидком виде.

Перспективы развития ОГПЗ связаны со снижением объемов переработки собственного сырья и необходимостью обеспечения загрузки мощностей завода давальческим сырьем. Для повышения эффективности производства, качества выпускаемой продукции, а также переработки дополнительных объемов давальческого сырья потребуются дополнительные объемы капитальных вложений для реконструкции технологий очистки и переработки газа.

Оренбургский гелиевый завод (ОГЗ)

Оренбургский гелиевый завод расположен рядом с Оренбургским ГПЗ и введен в эксплуатацию в 1978г.

Основная цель создания завода – организация производства гелия в СССР. Сырьем является очищенный газ с ОГПЗ, так как он содержит значительные количества гелия. Проектная мощность ОГЗ по сырью составляла 18 млрд.м³/год, в настоящее время она составляет 15 млрд.м³/год.

На ОГЗ поступает природный газ с ОГПЗ, очищенный от сероводорода и диоксида углерода и осушенный до температуры точки росы минус 10°C (Рис.3).

Перед криогенным разделением газ очищают от меркаптанов и доосушают до точки росы минус 70°C на адсорбционных установках. Далее газ поступает на криогенные гелиевые блоки, где из него извлекают этановую фракцию, ШФЛУ и гелиевый концентрат, из которого после каталитической и адсорбционной очистки от водорода, азота и неона получают товарный газообразный гелий.

Процесс разделения осуществляется путём конденсации всех углеводородных компонентов газовой смеси и низкотемпературной ректификации. Для получения холода используется собственная энергия газа (при его расширении в турбодетандерах и дросселировании сжиженных фракций) и внешние холодильные циклы (пропановые и азотные).

Из гелиевых блоков выходят:

- товарный газообразный гелий при давлении 170 кгс/см², который направляется для заполнения баллонов и транспортных емкостей, или на

установку его сжижения фирмы "Криор" для последующего заполнения криогенных транспортных емкостей;

- этановая фракция, которая после адсорбционной очистки от сероводорода и диоксида углерода и сжатия в компрессорах до давления 75 кгс/см² направляется по трубопроводу в ПО "Казаньнефтеоргсинтез";

- ШФЛУ после адсорбционной очистки от меркаптанов подается на установку получения сжиженных газов, где в ректификационных колоннах их выделяют (марки СПБТ, ПТ, БТ), пентан-гексановую фракцию и пропан для холодильного цикла;

- товарный газ, после сжатия в дожимных компрессорах подают в магистральный газопровод;

- метановая фракция низкого давления (2 кгс/см²), направляется на ТЭЦ.

Газы регенерации из адсорбционных установок очистки сырьевого газа этановой фракции и ШФЛУ подаются для очистки от сернистых примесей на установку низкотемпературной масляной абсорбции III очереди ОГПЗ, после которой направляются как товарный газ, в газопровод на г. Заинск.

ОГЗ является основным производителем гелия и этана в стране. На нем также извлекают ШФЛУ, из которой получают сжиженные газы и пентан-гексановую фракцию.

Устаревшая технология криогенных установок ОГЗ была ориентирована на высокое извлечение гелия (который в настоящее время и в ближайшей перспективе имеет малый спрос) и низкое извлечение этана (фактически не выше 40% от потенциала) и ШФЛУ (75-80%).

Потребность в этане и сжиженных газах в России увеличивается с каждым годом, и цены на них растут.

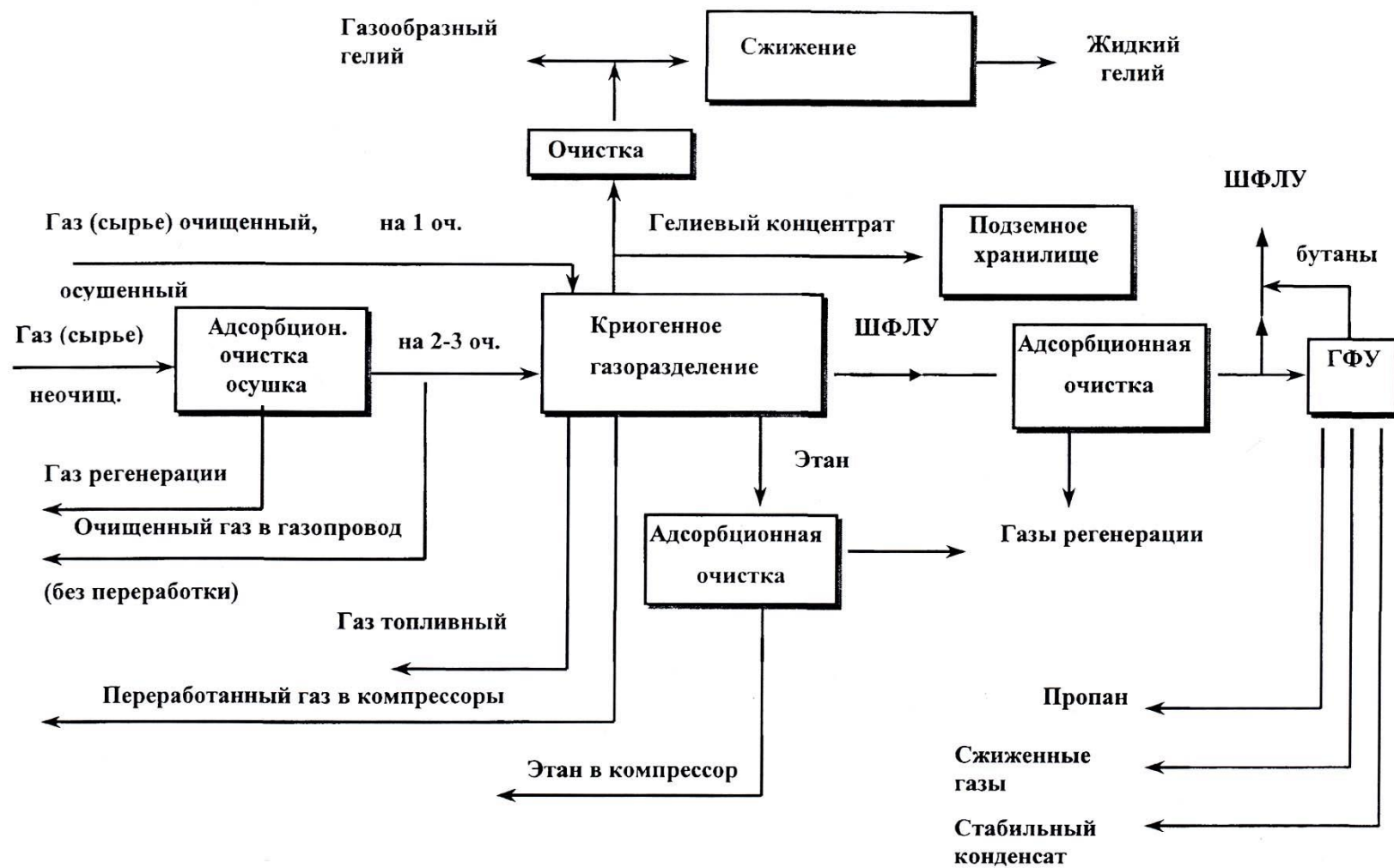


Рис. 3. Блок-схема Оренбургского гелиевого завода

При сложившихся рыночных ценах доля этана в доходе от реализации товарной продукции ОГЗ возросла до 40% и более, ШФЛУ и сжиженных газов до 50%, а гелия снизилась до 5%.

На зарубежных газоперерабатывающих заводах экономически оптимальным считается извлечение 80-90% этана и 90-100% ШФЛУ от их потенциала в сырьевом газе. Принятая 25 лет назад неэффективная криогенная технология совместного выделения из газа гелия, этана и ШФЛУ основывалась на отсталом отечественном машиностроении (в части детандеров) и по проекту должна была обеспечить извлечение только 55-60% этана и 80% ШФЛУ.

Установка очистки ШФЛУ от меркаптанов и выделения из нее сжиженных газов имеет традиционную технологию газоразделения. На ней производится пропан технический, бутан технический, пентан-гексановая фракция. На установке выделяют также чистый пропан для собственных нужд ОГЗ в пропановых холодильных циклах.

Наиболее радикальным способом повышения экономической эффективности ОГЗ является реконструкция двух криогенных гелиевых установок, на которых гелий не извлекают. При этом выработка этана увеличится примерно в 2 раза, ШФЛУ – на 24%, а энергозатраты снизятся на 23%.

Товарная продукция завода:

- этановая фракция марки А;
- гелий газообразный марок А и Б;
- широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) марки А;
- смесь пропана и бутана технических (СПБТ), пропан технический (ПТ), бутан технический (БТ);
- пентан-гексановая фракция;
- товарный природный газ, подаваемый в магистральный газопровод;
- метановая фракция низкого давления с пониженной теплотой сгорания (содержание азота 20-23%), поставляемая на Каргалинскую ТЭЦ.

Перспективы развития

Наиболее радикальным способом повышения экономической эффективности ОГЗ является реконструкция двух криогенных гелиевых установок, в которых выработка этана увеличится примерно в 2 раза, ШФЛУ – на 24% при снижении энергозатрат на 23%.

При реконструкции 2-х гелиевых установок в 2005 г. и вовлечении в переработку, кроме газа ОГКМ, более "жирных" газов можно на ОГЗ значительно увеличить ежегодное производство этана. Производство гелия на ОГЗ при этом несколько снизится. При данном варианте развития стоимость товарной продукции ОГЗ возрастет почти в 2 раза, а эксплуатационные затраты несколько снизятся.

Дополнительная эффективность производства связана с получением более дорогостоящих индивидуальных углеводородов для газохимии.

Для обоснования строительства указанных производств необходимы маркетинговые исследования, обоснование сырьевой базы на дальнюю перспективу и разработка соответствующих ТЭО.

Сосногорский газоперерабатывающий завод

(Республика Коми. г. Ухта.)

Сосногорский ГПЗ – старейшее газоперерабатывающее предприятие России, введенное в эксплуатацию в 1946г.

Цель создания завода – получение товарного газа, пропан-бутановой фракции и стабильного конденсата.

Сырьевой базой Сосногорского ГПЗ в настоящее время является четыре газоконденсатных месторождения Вуктыльской группы: Вуктыльское, Западно-Соплесское, Печоро-Кожвинское, Югидское. Газы этих месторождений характеризуются высоким содержанием этана, компонентов сжиженных газов (пропана и бутана), а также углеводородов C_{5+} , что и обуславливает целесообразность переработки данного углеводородного сырья. К перспективным месторождениям, поэтапное освоение которых возможно в будущем, относятся месторождения Тимано-Печорской провинции.

Вуктыльское НГКМ вступило в период падающей добычи. От первоначальных запасов выработано ~80%, при этом пластовое давление газа понизилось с 36.3 до 3.7 МПа. С 1998г. эксплуатация Вуктыльского НГКМ ведется в режиме хранилища-регулятора с закачкой в пласт сухого тюменского газа, что должно поддерживать пластовое давление, повысить эффективность извлечения компонентов C_{2+} и продлить период работы промышленной инфраструктуры, созданной на базе месторождений. В настоящее время закачка газа в пласт проводится на двух из восьми существующих установок комплексной подготовки газа (УКПГ). Закачка сухого газа через все УКПГ позволит в течение 10-15 лет ежегодно снабжать СППЗ природным газом и нестабильным конденсатом, соответственно в количествах до 3.0 млрд.м³ и ~ 300 тыс.т/год. Конденсаты Западно-Соплесского, Печоро-Кожвинского, Югидского ГКМ поступают на головные сооружения Вуктыла и вместе с конденсатом этого месторождения транспортируются на Сосногорский ГПЗ, где осуществляется их стабилизация. Часть газов деэтанализации конденсата и отбензиненного газа подается на производство технического углерода, часть - на собственные нужды и местное потребление. Установка получения пропана производит пропановую фракцию для холодильной установки Вуктыльского ГПУ. Технический углерод Сосногорского ГПЗ находит широкое применение в качестве наполнителя резины и пластмассы для модифицирования их механических, электрических и оптических свойств в лакокрасочной, полиграфической и шинной промышленности. Производство технического углерода (сажи) является основным отличием этого завода от остальных газоперерабатывающих предприятий.

Схема существующего производства Сосногорского ГПЗ включает следующие структурные единицы (рис.4):

установку стабилизации газового конденсата,
газоотбензинивающую установку с блоком абсорбции газа стабильным конденсатом, и установку регенерации насыщенного абсорбента,

установку производства автобензина А-76,

цеха производства углерода К354, П701, Т900.

В последние годы появилась тенденция к утяжелению нестабильного конденсата, поступающего на переработку на СГПЗ, что связано с увеличением доли нефти в сырьевом потоке. Если в настоящее время доля нефти составляет 6 % масс., то к 2015г. доля нефти может увеличиться до 15-35 % масс. Увеличение доли нефти в конденсате приводит к снижению содержания компонентов C_3 - C_4 , а особенно пропана, в исходном сырье. Кроме того, в нефти присутствуют высококипящие парафины, смолы и асфальтены, снижающие качество получаемого стабильного конденсата.

СГПЗ, введенный в эксплуатацию в конце 40-х годов, изначально предназначался для стабилизации газового конденсата, подготовки природного газа к транспортированию, а также производства технического углерода различных марок из природного газа. В настоящее время, кроме указанных продуктов, на заводе вырабатывается смесь пропан-бутана (СПБТ) и небольшое количество автобензина А-76.

Установки стабилизации конденсата УСК-1 и УСК-2 введены в эксплуатацию на заводе в 70-е годы. Основными продуктами стабилизации газового конденсата являются СПБТ и стабильный конденсат. Проектная мощность установки по сырью 1.25 млн.т/год.

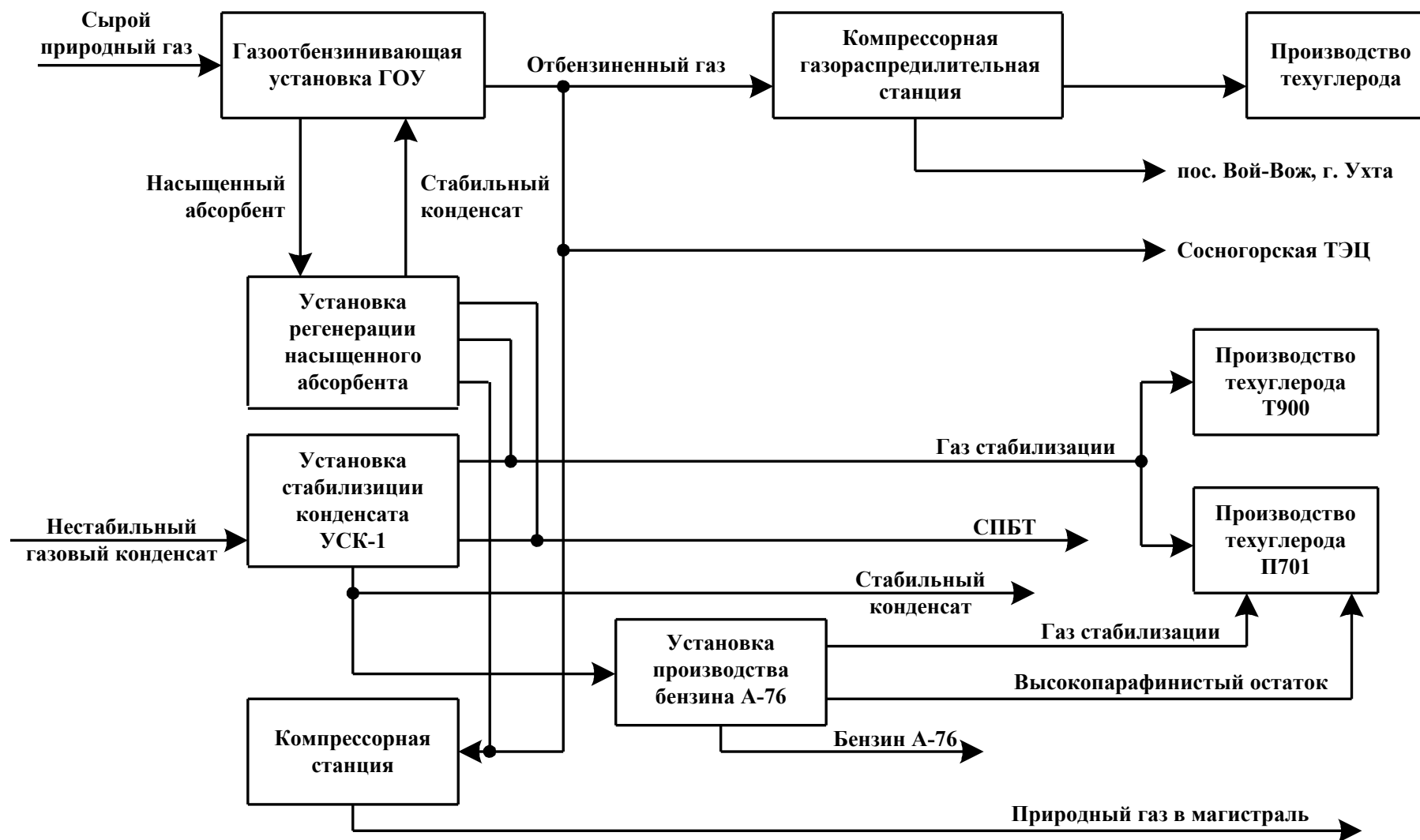


Рис. 4. Блок-схема Сосногорского ГПЗ

Газоотбензинивающая установка (ГОУ) предназначена для подготовки природного газа, подаваемого потребителям Сосногорского и Ухтинского промышленных узлов, а также для извлечения дополнительного количества СПБТ. Установка пущена в 1986г. Природный газ с головных сооружений Вуктыла по трубопроводу “Сияние Севера” поступает на ГОУ. В качестве абсорбента жидких углеводородов из газа применяется стабильный конденсат. Проектная мощность установки по сырому природному газу составляет 1.5 млрд. м³/год. Отбензиненный газ дожимается на компрессорной станции и подается в магистральный трубопровод. Степень извлечения СПБТ всего около 40%, что определяется малой эффективностью применяемого абсорбента, использованием физически и морально устаревшего оборудования, а также падением давления газа, поступающего на ГОУ.

Заметно повысить степень извлечения углеводородов C₃₊ из природного газа с помощью данной технологии невозможно. Требуется строительство низкотемпературной установки газоразделения.

В ноябре 1997 г. на СГПЗ пущена в эксплуатацию установка производства бензина А-76 из стабильного конденсата по процессу “Цеоформинг”. Проектная производительность установки составляет, соответственно по сырью и бензину ~40 и ~30 тыс. т/год. Процесс позволяет перерабатывать низкооктановые фракции газового конденсата в бензин на цеолитсодержащих катализаторах. К преимуществам процесса “Цеоформинг” в сравнении с классическим процессом риформинга относятся следующие:

- не требуется установки гидроочистки сырья;

- нет необходимости в установке производства водорода.

СГПЗ является единственным предприятием, входящим в систему ОАО «Газпром», где производят технический углерод. Производство его осуществляют тремя способами: термическим, печным и канальным, в результате которых производят соответственно техуглерод Т900, П701 и К354.

Образование техуглерода Т900 осуществляют путём пиролиза природного газа без доступа воздуха в реакторах периодического действия. В настоящее время спрос на Т900 в России небольшой, вследствие чего объем производства Т900 на заводе не превышает 5 тыс. т/год, что составляет 30% от проектной мощности. Данный процесс находит свое применение только в странах, где имеется дешевый природный газ.

Техуглерод П701 образуется в результате непрерывного термоокислительного разложения природного газа в печах-реакторах. Сейчас на заводе производится около 20 тыс. т/год П701, что близко к проектной мощности установок. Техуглерод П701 (его близкий западный аналог N772) пользуется спросом, как в России, так и за рубежом.

Сложившаяся на заводе технологическая схема переработки

углеводородного сырья имеет ряд недостатков, в частности, узкий ассортимент товарных продуктов, невысокий их отбор, следствием чего является низкая эффективность всего производства и большой объем выработки низкорентабельной продукции.

Вовлечение в переработку газового конденсата, содержащего высококипящие парафины, обосновывает необходимость реконструкции установки стабилизации конденсата УСК-1 с одновременным получением дизельного топлива и внедрением схемы утилизации высокопарафинистого остатка.

Технология отбензинивания природного газа, основанная на процессе абсорбции стабильным конденсатом, не позволяет эффективно извлекать компоненты C_3 - C_4 из газа. Только внедрение технологии низкотемпературного газоразделения сможет обеспечить высокую степень извлечения компонентов C_3 - C_4 из газа.

Товарная продукция завода:

- сжиженный газ,
- стабильный газовый конденсат,
- бензин автомобильный А-76,
- сухой газ,
- техуглерод, в том числе: печной - П-701, термический Т-900, канальный К-354,
- резинотехнические изделия.

Перспективы развития

Основные задачи: увеличение объемов переработки газового конденсата и производства сжиженных газов с повышенным содержанием пропана, расширение номенклатуры производимого техуглерода.

Перспективное развитие СГПЗ связано с углублением переработки природного газа и газового конденсата с ориентацией на производство высокорентабельной продукции, а именно: дизельного топлива летней и зимней марок, автомобильного бензина различных марок, СПБТ, техуглерода различных марок.

Планируется реконструкция установки стабилизации конденсата УСК, перерабатывающей нестабильный конденсат, содержащий до 35 % масс. нефти. Реконструкция позволит решить следующие задачи:

- получить дизельное топливо (~ 20 тыс.т в год), что удовлетворит ежегодную потребность предприятий Севергазпрома в дизельном топливе;
- получить прямогонную бензиновую фракцию в количестве ~ 150 тыс. т/год., цена реализации которой выше, чем у стабильного конденсата;
- улучшить подготовку сырья для производства бензина А-76 по процессу "Цеоформинг";
- отделить тяжелый высокопарафинистый остаток переработки стабильного конденсата (температура начала кипения 300°C), который целесообразно использовать в качестве сырья для производства

техуглерода П701, пользующегося экспортным спросом. Рассматривается также возможность применения остатка в качестве компонента котельного топлива.

На основе действующего производства техуглерода Т900 целесообразно организовать производство ~5 тыс. т. высокочистого пироуглерода для нужд металлургии, прежде всего качественной стали для кордов. Для получения товарного продукта необходимых размеров (диаметр частиц ≤ 1 мм) рассматривается вопрос строительства установки мокрой грануляции техуглерода Т900.

Западно-Сибирский перерабатывающий комплекс

(Новый Уренгой – Сургут)

В состав перерабатывающего комплекса ОАО «Газпром» в Западно-Сибирском регионе входят Управление подготовки газового конденсата в г. Новом Уренгое и Сургутский завод стабилизации конденсата, которые должны рассматриваться как звенья единой технологической цепочки. Кроме того, ведется строительство Уренгойского газохимического комплекса. Сырьевой базой этих комплексов являются газоконденсатные месторождения Надым-Пур-Тазовского региона.

Нестабильный конденсат поступает для переработки на Уренгойский завод с четырех УКПГ Уренгойского и одного УКПГ Ямбургского месторождений.

Уренгойское управление подготовки газового конденсата

(Тюменская обл. г. Новый Уренгой.)

Предприятие введено в эксплуатацию в 1985 г. В его состав входят установки деэтанализации конденсата и стабилизации, получения дизельного топлива и пропана.

На установке деэтанализации конденсата мощностью ≈ 6 млн.т/год получают газ деэтанализации и деэтанализованный конденсат. Газ деэтанализации смешивается с газом стабилизации конденсата и через дожимную компрессорную станцию направляется в газовый коллектор. Деэтанализованный конденсат на головной насосной станции смешивается с ШФЛУ установки стабилизации конденсата и направляется в конденсатопровод Уренгой-Сургут на Сургутский ЗСК.

На установке стабилизации конденсата получают газ деэтанализации, стабильный конденсат и ШФЛУ. Газ деэтанализации смешивается с газом деэтанализации с установки деэтанализации конденсата. Часть ШФЛУ поступает в качестве сырья на установку получения пропана, другая часть, смешиваясь с деэтанализованным конденсатом, подается в конденсатопровод Уренгой-Сургут на Сургутский ЗСК. Часть стабильного конденсата направляется на установку получения дизельного топлива.

На установке получения дизельного топлива для региональных нужд производят дизельное топливо, бензиновую фракцию и кубовый остаток.

Товарная продукция:

- стабильный газовый конденсат;
- деэтанализированный конденсат;
- бензин автомобильный А-76;
- дизельное топливо;
- пропан технический;
- газ деэтанализации;
- пропан-бутановая фракция.

Основная продукция УПКТ - деэтанализированный конденсат, является сырьем для Сургутского ЗСК. Количество вырабатываемого конденсата достигает в настоящее время 5.0 млн. тонн в год. Газ деэтанализации, получаемый при этом, направляется на дожимную компрессорную станцию и направляется в систему магистральных газопроводов.

Дизельное топливо и бензин используются для обеспечения собственных нужд объединения, предприятий ОАО «Газпром».

Пропан технический используется в основном в качестве хладагента на станциях охлаждения газа ПО «Уренгойгазпром» и ДП «Тюменьтрансгаз».

Перспективы развития

Для пропана технического характерно повышенное содержание метанола; реализация процесса очистки ПФ от метанола позволит повысить его качество.

Выпускаемый бензин АГ-76, обладает низкими эксплуатационными свойствами. В связи с этим предполагается строительство установки получения высокооктановых бензинов (20-25 тыс.тонн) из бензиновой фракции по технологии типа «Цеоформинг». Этот процесс выгодно отличается от существующих процессов каталитического риформирования бензиновых фракций малотоннажностью, отсутствием рециркуляции водородсодержащего газа и возможностью получения товарных автобензинов непосредственно на установке, без последующего компаундирования, что подтверждено эксплуатацией такой установки на Сосногорском ГПЗ.

В ближайшее время ожидается изменение сырьевой базы УПКТ. Для приема дополнительных объемов высокопарафинистого конденсата требуется проведение реконструкции технологического оборудования и товарного парка УПКТ.

Сургутский завод стабилизации конденсата

(Ханты-Мансийский АО, г. Сургут)

Сургутский завод стабилизация конденсата - крупнейшее в России предприятие по переработке деэтанализированного газового конденсата в смеси с нефтью - введен в эксплуатацию в 1985 г , расположен в 26 км от г.Сургута.

Цель завода – стабилизация и переработка нефтеконденсатной смеси.

Мощность установок стабилизации – 8 млн.т/год по сырью и 4 млн.т/год по первичной переработке. Имеются мощности по вторичной переработке бензиновой фракции и мощности по переработке ШФЛУ.

Основным сырьем Сургутского ЗСК является деэтанализованный газовый конденсат, поступающий с Уренгойского завода переработки газового конденсата по конденсатопроводу Уренгой-Сургут протяженностью около 700 км.

В состав завода входят (рис. 5):

- установки по стабилизации деэтанализованной нефтегазоконденсатной смеси (УСК) с проектной производительностью > 12 млн.тонн в год по сырью; в настоящее время на ЗСК введены в эксплуатацию 7 технологических линий с общей проектной мощностью 8 млн.тонн в год;

- установка первичной переработки нефтеконденсатной смеси (установка моторных топлив - УМТ) производительностью 4 млн. тонн в год;

- установка каталитического риформинга (Петрофак) производительностью 100 тыс.тонн в год;

- комплекс по переработке ШФЛУ производительностью 1440 тыс. тонн в год, в составе которого имеется блок извлечения изопентана и узел получения пропана с выработкой изопентановой фракции (компонента автобензина), пропана и бутанов.

Таким образом, на крупнотоннажных установках завода используется только процесс ректификации, вторичные процессы (очистка от серы и каталитический риформинг) применяются только на установке “Петрофак” сравнительно небольшой мощности.

Результатом этого является большая доля низкорентабельной товарной продукции (бутаны и бензиновая фракция), а также низкие коэффициенты отбора целевых продуктов от потенциала.

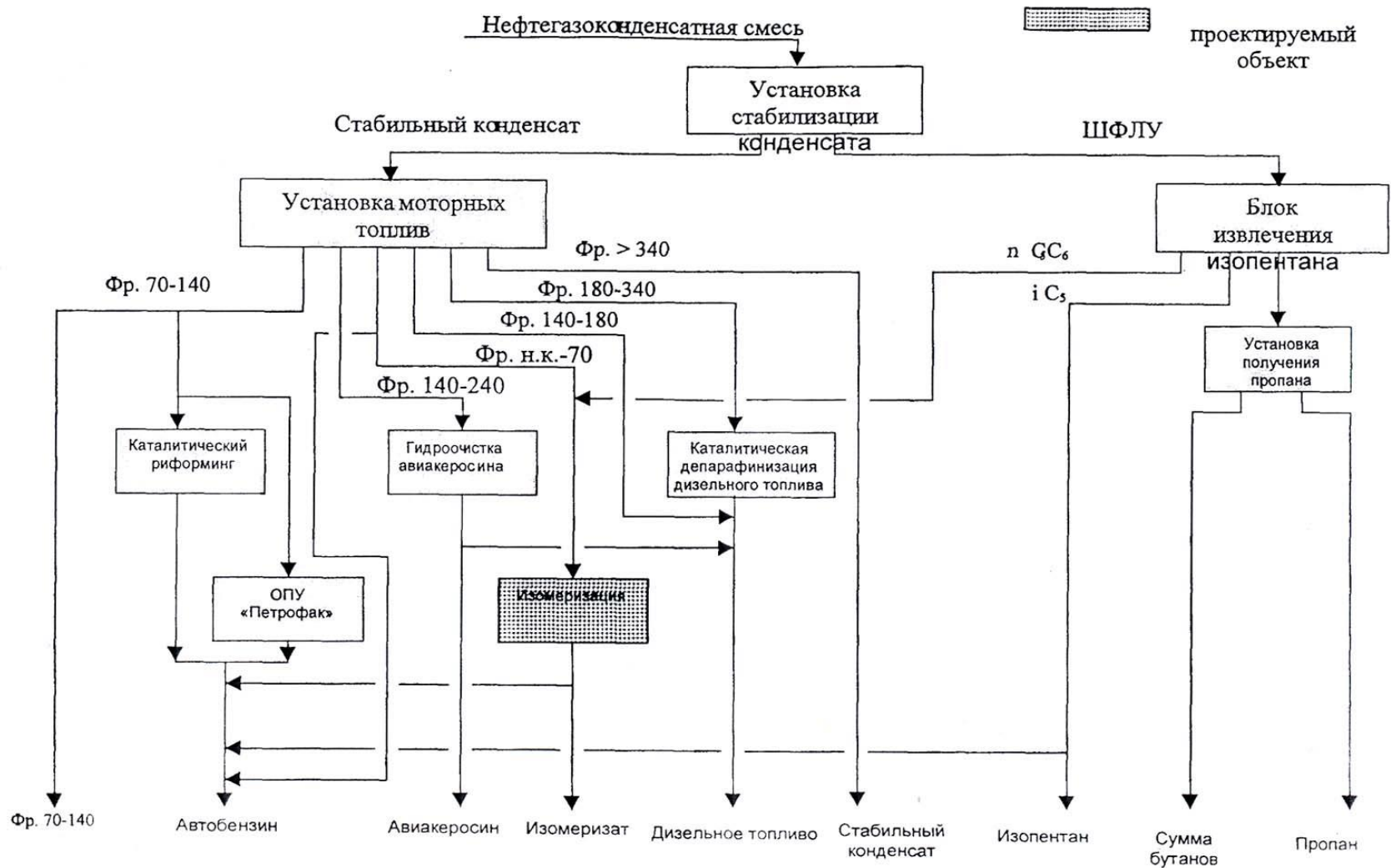


Рис. 5. Блок-схема Сургутского завода стабилизации конденсата

Товарная продукция завода:

- ШФЛУ,
- бензин автомобильный,
- дизельное топливо,
- пропан-бутан технический,
- бутан технический,
- изопентан

Перспективы развития

Для углубления переработки сырья и расширения номенклатуры вырабатываемой продукции на заводе завершается строительство установки каталитического риформинга с получением автобензинов А-76 и АИ-92, 93; строятся блоки гидроочистки и каталитической депарафинизации дизельной фракции для получения дизельного топлива зимней и арктической марок, блок гидроочистки реактивного топлива, а также блок предварительной очистки сырья каталитического риформинга. На заводе остро стоит проблема рационального использования тяжелого остатка.

Для решения поставленных задач необходимо внедрение новых процессов, таких как изомеризация, получение сырья для химической переработки, переработка тяжелых остатков и др. Внедрение новых технологических процессов, главным образом вторичных, позволит увеличить глубину переработки конденсата, сохранить конкурентоспособность выпускаемой продукции и повысить рентабельность работы завода. Рассматривается также вопрос о создании производств по выпуску полимерной продукции и присадки к бензинам МТБЭ.

Эксплуатация газоперерабатывающих заводов имеет ряд особенностей:

- изменяются объемы переработки сырья в зависимости от периода разработки месторождения, а зачастую и от времени года,
- постоянно изменяется состав сырья, поступающего на переработку,
- изменяются давление и температура сырья,
- изменяются количество и состав примесей, поступающих с сырьем в процессе разработки месторождений.

Все эти особенности создают трудности в выборе методов переработки природных газов и получения товарной продукции. Непрерывное изменение состава сырья в результате снижения пластового давления при длительной эксплуатации скважин неизбежно приводит к необходимости реконструкции как промысловых установок комплексной подготовки газа (УКПГ), так и основных процессов газоперерабатывающих заводов. Выбор этих методов определяется:

- сроком разработки месторождений (запасами газа),
- составом природного газа,
- потребностью народного хозяйства в различных компонентах продукции скважин,

- требованиями к товарным продуктам,
- требованиями к охране окружающей среды.

1.4. Требования к качеству товарного природного газа и продуктов газопереработки. Требования к качеству товарных газов

При установлении показателей качества товарного газа за основу взяты следующие условия:

- газ при транспортировании не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и т.п.,
- качество газа должно обеспечивать его транспортирование в однофазном состоянии, т.е. в газопроводе не должны образовываться углеводородная жидкость, водяной конденсат и газовые гидраты,
- товарный газ не должен вызывать осложнений у потребителя при его использовании.

Показатели качества природного газа, приведены в табл. 8.

По ГОСТ 5542-87 и ОСТ 51.40-95 к сернистым газам относятся газы с содержанием сероводорода более 0,0014% об (или 0,02 г/куб м). Запрещается использовать их в качестве бытовых, технологических и топливных газов по санитарным требованиям и технике безопасности. Они требуют очистки от сернистых соединений.

Показатели качества ШФЛУ

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ) является сырьем для производства сжиженного газа и для химической переработки. На основе углеводородов входящих в состав ШФЛУ, можно получить разнообразные ценные химические продукты. При ее выделении из жидкого конденсата получают также стабильный газовый конденсат. Технические требования к качеству ШФЛУ разных марок, получаемых при переработке попутного нефтяного газа, приведены в табл. 9. Газовые конденсаты значительно различаются по групповому составу (кроме парафиновых углеводородов, в них содержатся нафтеновые и ароматические) и фракционному составу; такие показатели газоконденсатов, как плотность, вязкость, температура начала кристаллизации, застывания и вспышки, молекулярная масса также различны. Различаются газовые конденсаты и по содержанию серы. Ввиду этих различий бензиновые и дизельные фракции, выделенные из них, также значительно отличаются друг от друга. Поэтому классификация газовых конденсатов приобретает важное значение, она позволяет выделять основные группы газоконденсатов, требуемых определённой технологии переработки.

Так как основными показателями, определяющими выбор технологии переработки являются групповой и углеводородный состав, при составлении технологической квалификации исходят из совокупности таких показателей как давление насыщенных паров, содержание серы,

содержание ароматических углеводородов (в бензиновых фракциях), парафиновых углеводородов (в дизельных фракциях), фракционного состава (температуры каплепадения). Эти показатели дают представление о физико-химической природе того или иного конденсата и определяют направление и технологию его переработки.

Таблица 8

Требования к качеству природного газа, подаваемого в газопроводы
(ОСТ 51.40-95, ГОСТ 5542-87)

Показатели	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	лето	зима	лето	зима
Точка росы газа по влаге, °С, н.в.	0	-5	-10	-20
Точка росы по углеводородам, °С, н.в.	0	0	-5	-10
Содержание г/куб м, не более:				
-механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003
-сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
-тиоловой серы (меркаптанов)	0,036	0,036	0,036	0,036
Объемная доля кислорода, % не более	1,0	1,0	1,0	1,0

Таблица 9

Технические требования к качеству ШФЛУ разных марок

Показатели	Марка		
	А	Б	В
Углеводородный состав,% мас			
C ₁ + C ₂ , не более	3	5	-
C ₃ , не менее	15	-	-
C ₄ + C ₅ , не менее	45	40	35
C ₆ и выше, не более	11	25	50
Содержание сернистых соединений в пересчете на			
серу, %, не более	0,025	0,05	0,05
в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003
Содержание взвешенной воды	отсутствие		
Содержание щелочи	отсутствие		

Требования на газы углеводородные-сжиженные топливные

СПБТЗ – сжиженный пропан-бутан топливный зимний, СПБТЛ – сжиженный пропан-бутан топливный летний, БТ – бутан топливный.

РАЗДЕЛ 2. ПОДГОТОВКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ К ПЕРЕРАБОТКЕ

2.1. Очистка газов от механических примесей

Источники и негативные последствия присутствия в газах нежелательных примесей

Природные и попутные нефтяные газы в своем составе содержат кислые газы (сероводород и CO_2), пары воды, механические примеси (песок, окарины из труб и т.д.), капли машинного масла, нефти, водного и углеводородного конденсатов.

Кислые газы (особенно в присутствии влаги) проявляют высокое коррозионное действие, отравляют катализаторы. Сероводород и продукты его сгорания ядовиты и оказывают вредное воздействие на окружающую среду. В присутствии паров воды при определенных условиях (понижение температуры, рост давления) возможно образование газовых гидратов, которые способны (особенно в зимнее время) забивать трубы, вентили и другое оборудование, что может привести к авариям. Капли жидкости и механические примеси оказывают ударное воздействие на движущиеся части газовых компрессоров, затрудняют дальнейшую переработку газа, могут забить трубы и оборудование, что приведет к нарушению их нормальной работы.

Для обеспечения нормальной работы газовых трубопроводов, компрессоров и газоперерабатывающих установок, необходимо проводить очистку газа от содержащихся в нём нежелательных примесей и влаги.

Методы очистки газов от механических примесей

В практике газоочистки известны разнообразные методы и аппараты удаления механических примесей из газов. При выборе метода учитывают вид загрязнений, их химические и физико-химические свойства, характер производства, возможность использования имеющихся в производстве веществ в качестве поглотителей, целесообразность утилизации отделенных примесей, затраты на очистку.

Очистка газа от механических примесей осуществляется сухим и мокрым методами. Для сухой очистки применяют циклоны, осадительные аппараты и электрофилтры. Действие циклонов основано на осаждении механических примесей из газа под действием центробежных сил. Осадительные аппараты представляют собой горизонтальные цилиндры диаметром 0,5-1,5 м, в которых примеси осаждаются за счет уменьшения скорости движения газа. Мокрая газоочистка основана на улавливании механических примесей из газа при их смачивании жидкостью (обычно минеральным маслом). Для этого используются мокрые циклоны, скрубберы и т.д. Наиболее эффективны так называемые пенные аппараты,

в которых образуется большой слой пены, улавливающей взвешенные в газе частицы. Пенные аппараты улавливают 98-99% пыли. Наиболее эффективно осаждение механических примесей в электрофильтрах – степень очистки газа составляет 90-98%. В электрофильтрах очистка осуществляется вследствие воздействия электрического тока.

Устройства для очистки газов от механических примесей можно разделить на следующие группы:

- устройства для механической очистки газов, в которых твердые частицы отделяются под действием силы тяжести, инерции или центробежной силы;

- аппараты мокрой очистки газов, в которых твердые частицы улавливаются жидкостью;

- фильтры из пористых материалов, на которых оседают частицы пыли;

- электрофильтры, в которых частицы осаждаются в результате ионизации газа и содержащихся в нем твердых частиц.

Метод очистки и тип аппарата выбирают с учетом степени запыленности газа, измельченности частиц и требований к очистке газа.

Эффективность очистки характеризуется так называемой эффективностью по массе или коэффициентом улавливания. Этот коэффициент показывает, какая доля общей массы частиц будет улавливаться, т. е. является обобщенным параметром, отражающим эксплуатационные качества газоочистного устройства. Коэффициент улавливания рассчитывают по формуле:

$$\eta = (C_n - C_k) \cdot 100 / C_n,$$

где C_n и C_k — нагрузка или концентрация пыли в газе до и после очистки; Эффективность улавливания зависит от размера частиц.

Устройства для механической очистки газов от твердых частиц

Основное достоинство этих устройств - простота конструкции. Они пригодны, главным образом, для предварительной грубой очистки.

Пылеосадительные камеры. Это наиболее простые устройства для улавливания твердых частиц. Они предназначены для предварительной очистки газов с улавливанием грубодисперсных частиц размером от 50 до 500 мкм. Взвешенная в потоке газа пыль осаждается под действием силы тяжести.

Камера представляет собой пустотелый или с горизонтальными полками во внутренней полости металлический прямоугольный короб с бункером внизу для сбора пыли (рис. 6). Площадь короба значительно больше сечения подводящих газопроводов. Вследствие этого скорость газового потока резко снижается, и частицы пыли под действием силы тяжести оседают. Преимущества пылеосадительных камер — малое гидравлическое сопротивление, простота конструкции и малая стоимость;

недостатки — громоздкость, небольшой коэффициент улавливания (не выше 40—45%). Этот коэффициент можно довести до 80—85%, если в камерах установить горизонтальные полки, увеличивающие длительность пребывания газа в камере. Однако такие камеры громоздки, очистка их затруднена, и поэтому пылеосадительные многополочные камеры не нашли широкого применения.

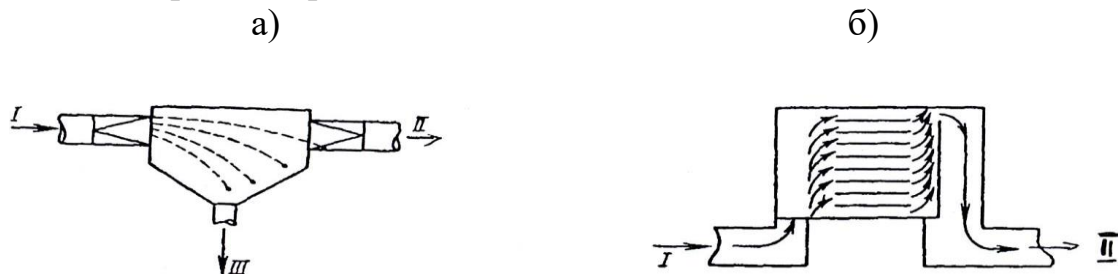


Рис. 6. а - Пылеосадительная камера; б - Осадительная камера Говарда:
I — запыленный газ, II — очищенный газ; III — пыль

Инерционные пылеуловители. В этих аппаратах резко изменяется направление газового потока, частицы пыли по инерции сохраняют направление своего движения, ударяются о поверхность и осаждаются в бункере. Наиболее простые пылеуловители (рис. 7) способны задерживать только крупные частицы пыли размером более 25—30 мкм. Поэтому их используют для предварительной очистки газов. Более мелкие частицы можно выделить из газового потока под действием инерционных сил при изменении направления движения газового потока с помощью жалюзийных пластин. Жалюзийный пылеуловитель (рис. 8) состоит из двух основных частей: жалюзийной решетки и выносного пылеуловителя (обычно циклона). При прохождении через жалюзийную решетку газовый поток разделяется на два: поток, очищенный от пыли (80—90% всего количества газа), и поток, в котором сосредоточена основная масса пыли, улавливаемая затем в циклоне.

Центробежные обеспыливающие устройства (циклоны). Циклоны широко применяют для очистки различных газов от пыли. Частицы пыли выделяются в циклоне под действием центробежной силы в процессе вращения газового потока в корпусе аппарата. Циклон состоит из цилиндрической трубы и суживающегося книзу конуса. Запыленный газ вводится в циклон по спирали (тангенциальный ввод).

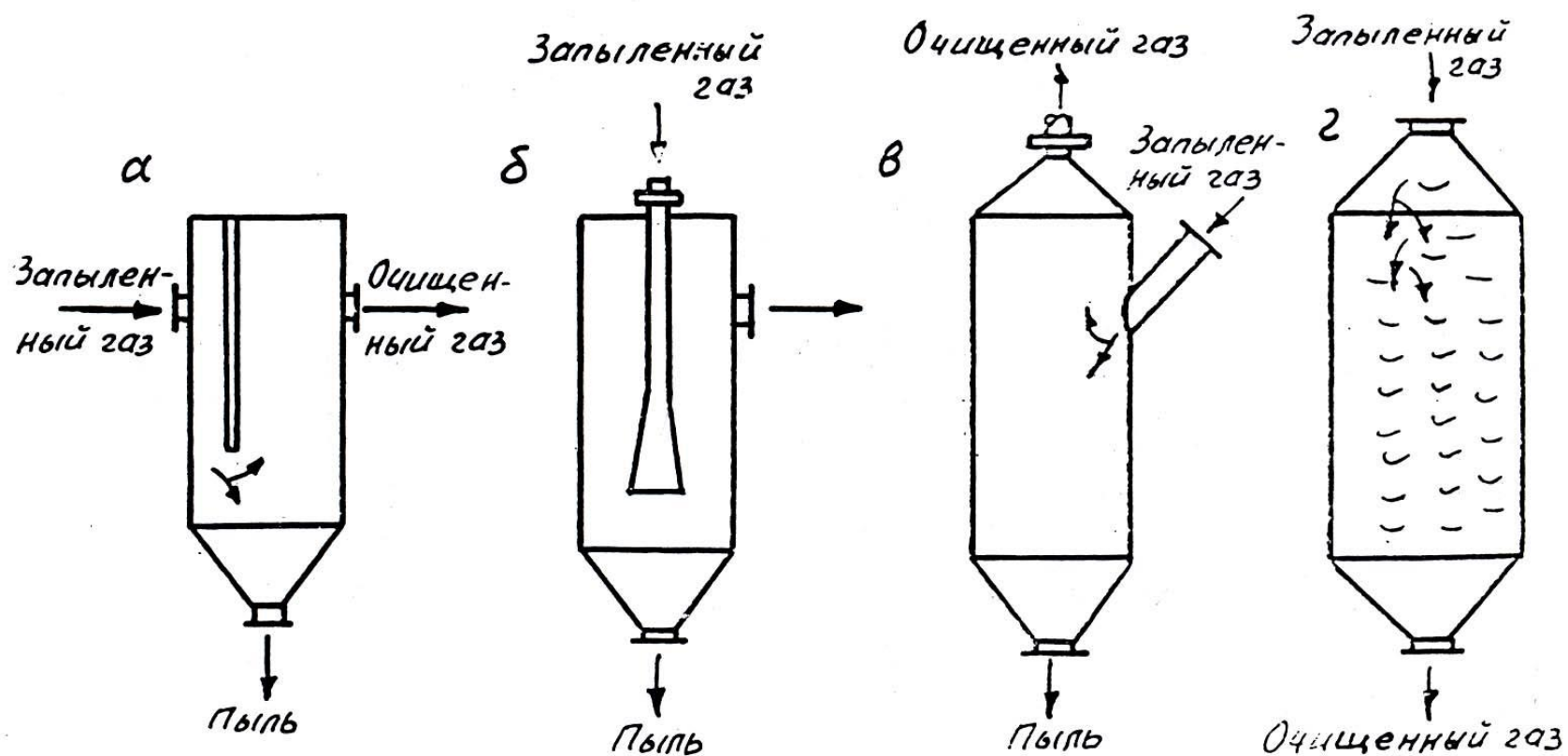


Рис. 7. Инерционные пылеуловители с различными способами подачи и распределения газового потока:

а — с помощью перегородки; б — через центральную трубу; в — через боковую трубу; г — с помощью пылеуловительных элементов.

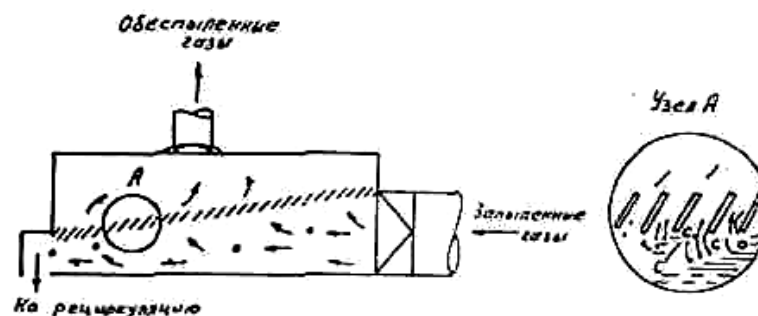


Рис. 8 Жалюзийный пылеуловитель

Под действием центробежной силы в процессе вращения газового потока в корпусе аппарата частицы пыли отбрасываются к стенкам циклона и по ним опускаются в коническую часть. Эффективность очистки зависит от скорости газового потока (при прочих равных условиях): чем выше скорость газа, тем выше ее эффективность, тем меньше габариты аппарата.

В промышленности используют циклоны, рассчитанные на скорость газового потока от 5 до 20 м/с (обычно 15 м/с). В процессе работы установки скорость газового потока может изменяться. Поэтому в последнее время широко применяют батареи циклонов (мультициклоны), в которых газовый поток распределяется по нескольким параллельно работающим циклонам и в зависимости от расхода газа действует то или иное их число.

КПД циклонов зависит от концентрации пыли и размеров ее частиц и резко снижается при уменьшении этих показателей. Средняя эффективность обеспыливания газов в циклонах составляет 98% при размере частиц пыли 30—40 мкм, 80% — при 10 мкм, 60% — при 4—5 мкм.

Преимущества циклонов — простота конструкции, небольшие размеры, отсутствие движущихся частей; недостатки — затраты энергии на вращение и большой абразивный износ частей аппарата под воздействием пыли. Поэтому наиболее уязвимые части циклона покрывают синтетическими материалами или высокопрочными сплавами.

Аппараты мокрой очистки газов от твердых частиц

Эти аппараты применяют в тех случаях, когда возможно увлажнение очищаемого газа. Запыленный газ контактирует с жидкостью или орошаемыми ею поверхностями.

Промывные башни. Эти аппараты наиболее просты по конструкции (рис. 9), в них имеется насадка из колец Рашига, орошаемая водой или другой жидкостью. Газ подают в нижнюю часть аппарата, после очистки его выводят сверху. Недостаток — частая забивка насадки при очистке газов.

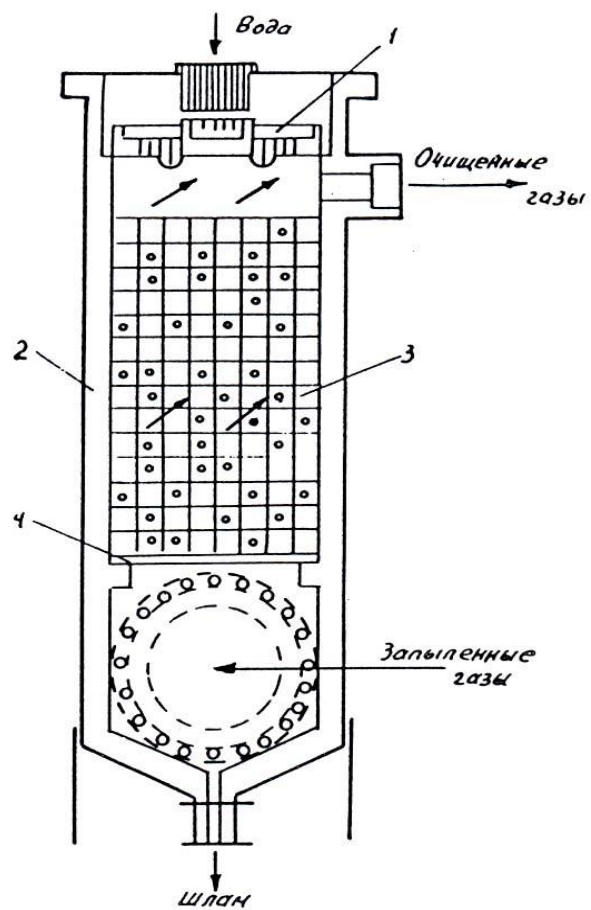


Рис. 9. Промывная башня

1- распределитель, 2- корпус, 3- насадка, 4- опорная пластина

Скоростные газопромыватели. В этих аппаратах под влиянием движущегося с большой скоростью газового потока капельки жидкости раздробляются, распыляются. В результате этого увеличивается поверхность их соприкосновения. Образование капель небольшого размера, высокая турбулизация потока способствуют улавливанию частиц субмикронных размеров.

Наиболее распространенный аппарат этого типа — скруббер Вентури (рис.10).

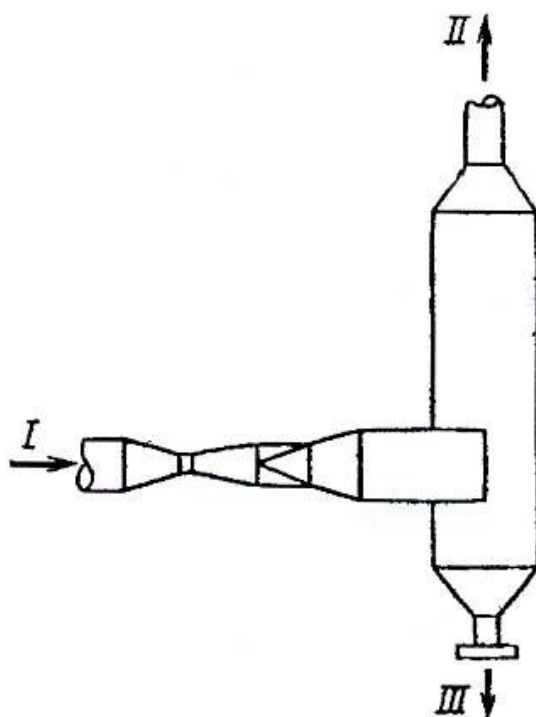


Рис. 10. Скруббер Вентури

I - запыленный газ, II – очищенный газ, III – шлам, IV - жидкость

Он состоит из двух усеченных конусов: конфузора и диффузора. Наиболее узкая часть трубы Вентури называется горловиной. В конфузоре на некотором расстоянии от горловины с помощью форсунок подают жидкость, где она под действием движущегося с большой скоростью газового потока раздробляется. В результате возникает хороший контакт газа с жидкостью, что приводит к улавливанию частичек пыли.

В зависимости от способа подвода орошающей жидкости различают аппараты с центральным подводом жидкости в конфузор, периферийным орошением (в конфузоре и в горловине), пленочным орошением, бесфорсуночным и форсуночным орошением (рис. 11).

Барботажные и пенные аппараты. В барботажных аппаратах очищаемые газы в виде пузырьков проходят через слой жидкости. Вследствие большой поверхности контакта с жидкостью эффективность очистки газов от твердых частиц высокая. Однако сложность изготовления этих аппаратов ограничивает их применение в промышленности.

В пенных аппаратах очищаемый газ движется через слой пены, которая формируется на решетке, куда подают жидкость, при продувке ее

снизу воздухом или при ударе воздушного потока о поверхность жидкости. Эти аппараты просты по конструкции и эффективны. Они представляют собой вертикальный аппарат круглого или прямоугольного сечения, внутри которого расположены перфорированные либо щелевые решетки. Очищаемый газ поступает вниз к решеткам, интенсивно перемешивается с жидкостью в слое пены, в результате чего смачивается и выделяется пыль (рис. 12).

Эффективность мокрых пылеуловителей зависит, в основном, от смачиваемости механических примесей. При улавливании плохо смачиваемой пыли в жидкость вводят поверхностно-активные вещества. Для частиц размером 5 мкм эффективность достигает 92—95%, а в пенных аппаратах даже 99%. Недостатки мокрых пылеуловителей — большой расход воды при отсутствии ее циркуляции, необходимость иметь отстойники и периодически их очищать в случае циркуляции, возможность щелочной или кислотной коррозии; отрицательное влияние влаги на процесс дальнейшей переработки газа.

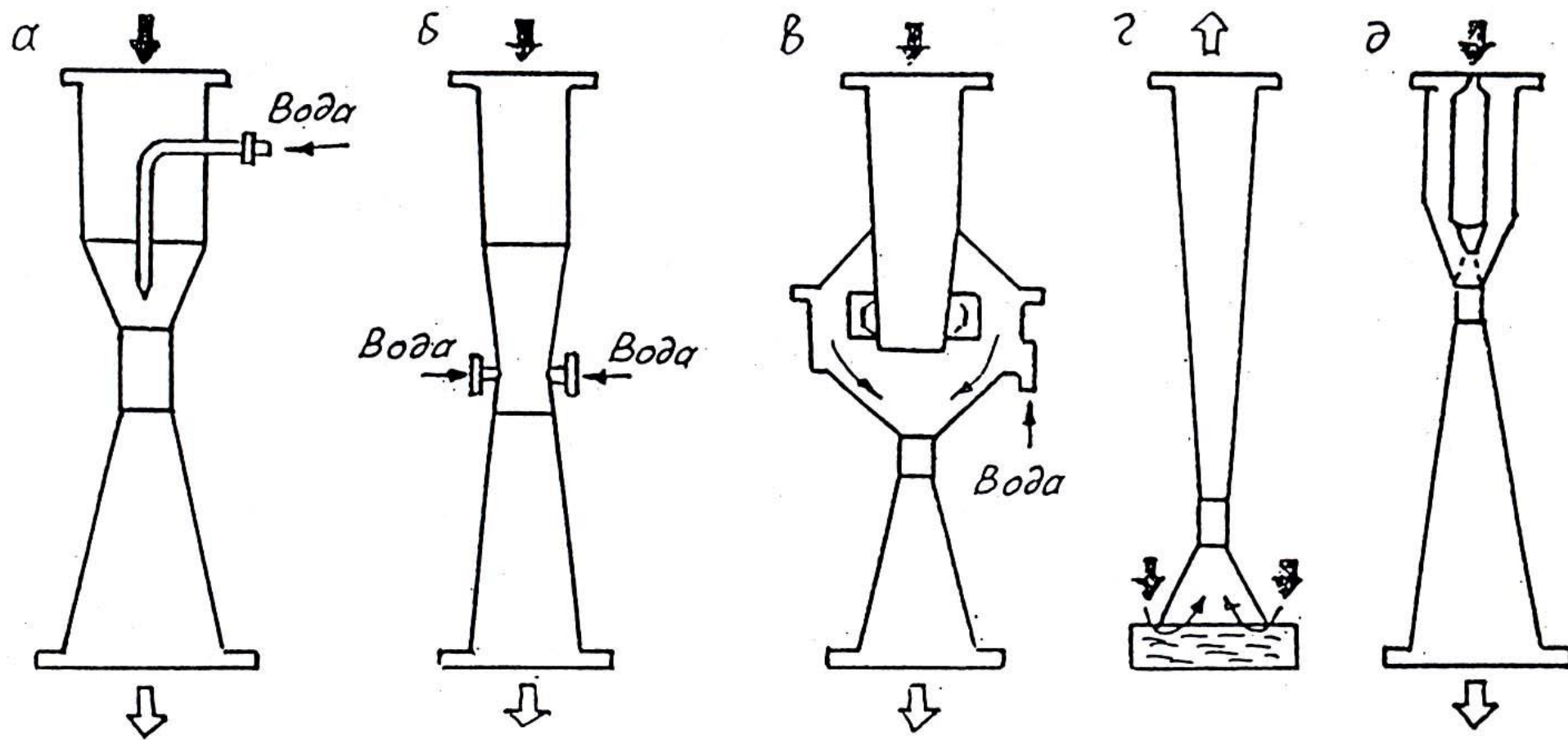


Рис. 11. Скоростные газопромыватели:

а—с центральным подводом жидкости; б—с периферийным орошением, в—с пленочным орошением, г—с бесфорсуночным орошением, д—с форсуночным орошением

а)

б)
62

в)

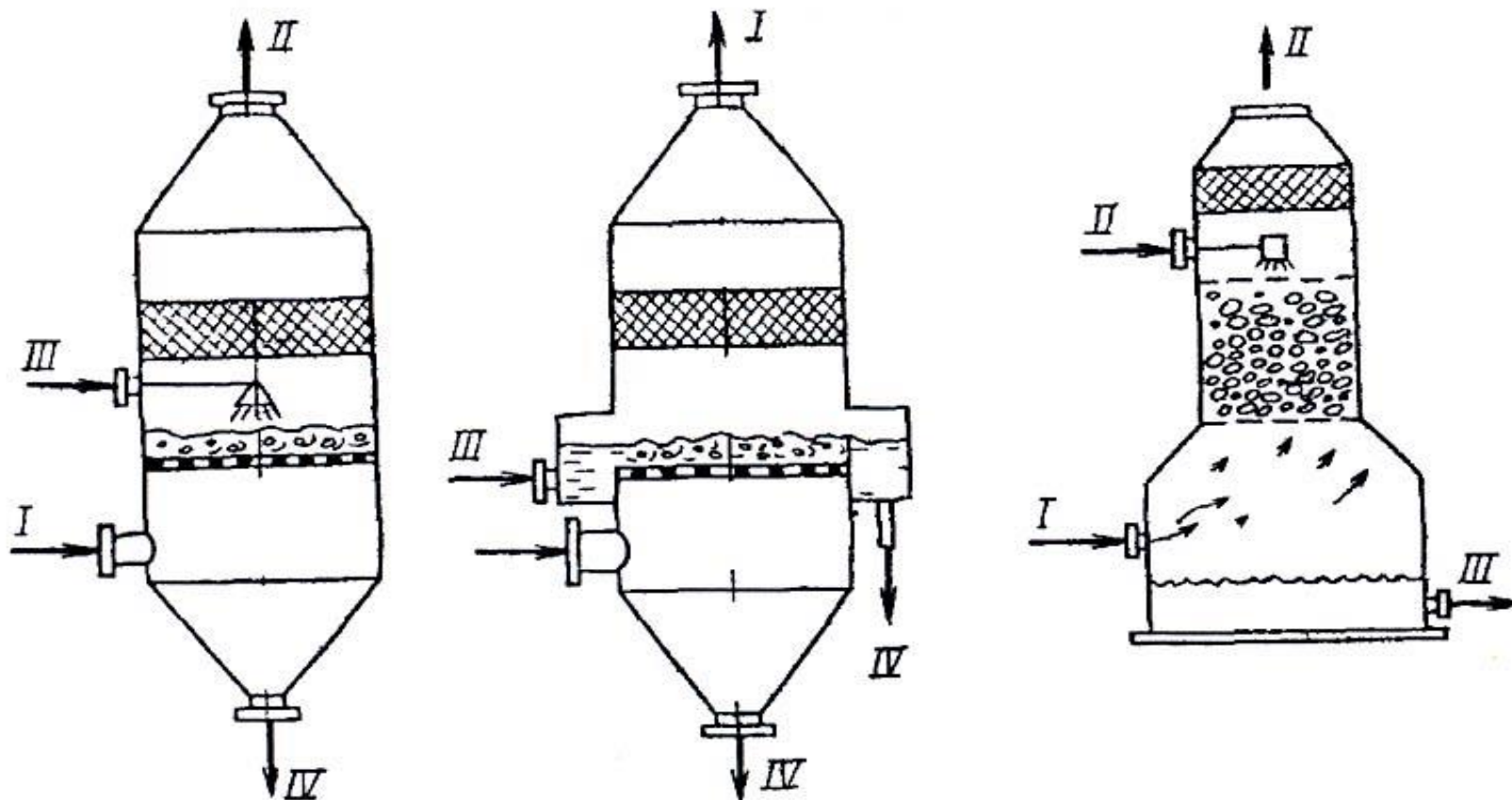


Рис. 12. Пенные аппараты:

а—с провальной решеткой; б—с переливной решеткой, в—скруббер с псевдоожиженной шаровой насадкой, I—запыленный газ, II—очищенный газ, III—жидкость; IV—шлам

Фильтры

Фильтрация через пористые материалы — один из наиболее совершенных методов очистки газов от твердых частиц. Газовый поток проходит через пористый материал различной плотности и толщины, в котором задерживается основная масса механических примесей. Для очистки газов применяют два вида промышленных фильтров: тканевые и зернистые.

Тканевые фильтры. В зависимости от формы фильтрующей поверхности различают рукавные и рамочные фильтры. Наиболее распространены рукавные фильтры (рис. 13), состоящие из ряда тканевых рукавов, подвешенных в металлической камере.

Запыленный газ поступает в нижнюю часть аппарата и проходит через тканевые рукава. На поверхности ткани и в ее порах осаждается пыль. В качестве фильтрующих тканей используют синтетические ткани, которые менее влагоемки по сравнению с натуральными. Они не гниют, стойки при температуре выше 150°C, термопластичны. От осевших частиц их очищают встряхиванием или обратной продувкой, либо встряхиванием и продувкой одновременно.

Хорошие результаты достигнуты при внедрении тканевых фильтров из коррозионно- и термостойких материалов, в том числе на металлической основе, которые могут работать при температуре до 900 °C.

Зернистые фильтры. Могут работать при очень высоких температурах и в агрессивных средах, способны выдерживать большие механические нагрузки, резкие перепады давления и температуры.

Различают зернистые фильтры: насыпные и жесткие пористые.

В насыпных фильтрах в качестве насадки используют песок, гальку, шлак, дробленые горные породы, древесные опилки, крошку резины, кокс, пластмассы, графит и стандартные насадки типа колец Рашига.

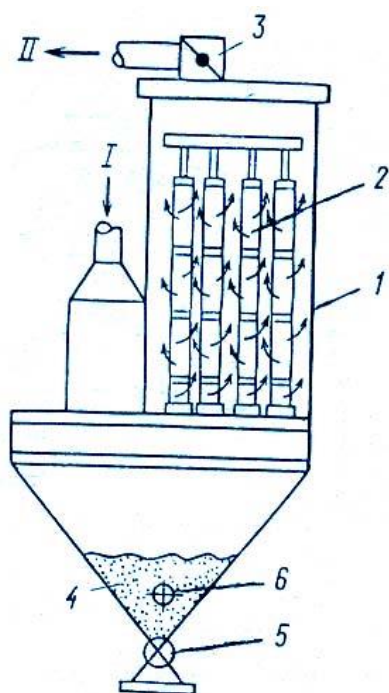


Рис. 13. Рукавный фильтр:

1—корпус, 2—рукава; 3—дроссель;
4—пыль; 5—затвор; 6—шнек;
I—запыленный газ, II—очищенный газ

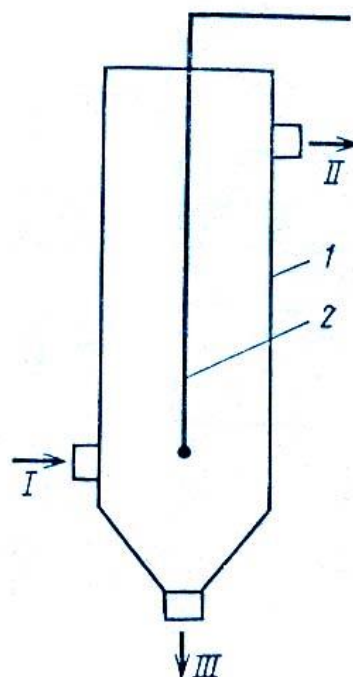


Рис. 14. Электрофильтр:

1—осадительный электрод (корпус);
2—коронирующий электрод;
I—запыленный газ; I—очищенный газ;
III—пыль.

Жесткие пористые фильтры (керамические, металлокерамические, металлопористые и др.) отличаются повышенной устойчивостью к высокой температуре, коррозии и механическим нагрузкам. Их недостатки — высокая стоимость, большое гидравлическое сопротивление и необходимость частой регенерации.

Электрофильтры

Электрофильтры обеспечивают высокую степень очистки газов при сравнительно низких энергозатратах. Эффективность очистки газов достигает 99%, а в ряде случаев—99,9%. Электрофильтр — аппарат или установка, в которых для отделения взвешенных частиц от газов используют электрические силы.

По конструкции электрофильтры разделяют на **трубчатые** и **пластинчатые**. В трубчатых электрофильтрах запыленный газ пропускают по вертикальным трубам диаметром 200—250 мм. по оси которых натянут коронирующий электрод (провод) диаметром 2—4 мм. Осадительным электродом служит сама труба, на внутренней поверхности которой оседает пыль (рис. 14). В пластинчатых электрофильтрах коронирующие электроды (провода) натянуты между параллельными, плоскими пластинами.

Осадительные электроды очищают встряхиванием, ударом, вибрацией или смыванием. В последнем случае электрофильтры называют

мокрыми. В них обычно применяют трубчатые осадительные электроды, так как обеспечить хорошее встряхивание трубчатых электродов сложно, а по характеристикам электрического поля они предпочтительнее пластинчатых. В основном используют системы встряхивания двух типов: магнитные импульсные и с вращающимися молотками.

Недостатки электрофильтров — высокая стоимость, сложность эксплуатации.

2.2 Осушка природных углеводородных газов

Общие положения

Наличие паров воды в углеводородных газах связано с контактом газа и воды в пластовых условиях, а также с условиями их последующей обработки (сепарации, очистки от примесей и др.).

Обычно тяжелые углеводородные газы при тех же условиях содержат паров воды меньше, чем легкие. Наличие в газе H_2S и CO_2 увеличивает содержание паров воды, а наличие азота — уменьшает.

Влагоемкость (влагосодержание) газа — это количество паров воды (в $г/м^3$) в состоянии их насыщения при данных температуре и давлении.

Абсолютная влажность газа — это фактическое содержание паров воды (в $г/м^3$ газа).

Относительная влажность — это отношение массы водяного пара, фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же давлении и температуре, т.е. это отношение абсолютной влажности к влагосодержанию. Относительную влажность также выражают отношением парциального давления водяных паров в газе к давлению насыщенного пара при той же температуре.

Осушка газа — это процесс удаления из него влаги, т.е. снижение абсолютной и относительной влажности. Обычно глубина осушки (остаточное содержание влаги) регламентируется точкой росы.

Точка росы — это температура при данном давлении, при которой пары воды приходят в состояние насыщения, т.е. это наивысшая температура, при которой при данном давлении и составе газа могут конденсироваться капли влаги. Чем глубже осушка, тем ниже точка росы, которая обычно составляет, в зависимости от последующего назначения газа, от - 20 до - 70 °С.

Реже этот показатель может определяться как давление, при котором происходит начало конденсации водяных паров при заданной температуре, называется в этом случае точкой росы газа по давлению.

Точка росы по углеводородам — характеризует конденсацию углеводородов из газа. Этот показатель может быть при постоянном давлении (температура точки росы) и при постоянной температуре

(давление точки росы).

Абсолютная точка росы — это температура, при которой из газа начинает выделяться жидкая фаза.

Депрессия точки росы — это разность точек росы влажного и осушенного газа.

Присутствие в газе влаги нежелательно (а иногда опасно) для процесса его транспортировки, поскольку влага может выпадать в чистом виде или в виде гидратов с углеводородами, приводя к осложнениям в работе систем транспортного устройства. Нежелательна влага в газе, если последующая его переработка ведется при низких температурах, при этом точка его росы должна быть ниже температур технологической переработки газа. Влага может также отравлять ряд катализаторов, используемых при дальнейшей переработке газа.

Степень осушки газа (депрессия точки росы) задается в зависимости от того, куда предполагается направлять газ — потребителю или на дальнейшую переработку. Если газ направляют потребителю, то выбор точки росы осушенного газа осуществляют исходя из того, чтобы точка росы газа по влаге была на несколько градусов ниже минимальной температуры, до которой газ может охлаждаться в процессе транспортировки, во избежание конденсации влаги и образования жидкостных пробок в трубопроводе. Если же газ предполагается направлять на дальнейшую переработку, например на разделение методом низкотемпературной конденсации или ректификации, то точка росы осушенного газа задается исходя из предполагаемой рабочей температуры последующих стадий переработки.

Методы осушки природных газов

Осушка газа может быть осуществлена различными методами: прямым охлаждением, абсорбцией, адсорбцией или комбинированием этих способов.

Осушка охлаждением

При охлаждении газа при постоянном давлении избыточная влага конденсируется, а точка его росы соответственно снижается. На этом основана осушка газа охлаждением, причем нижний предел охлаждения газа ограничивается условиями образования гидратов.

Самостоятельного значения для осушки газа такой метод не нашел и применяется обычно как элемент в комбинации с другими методами (для предварительного удаления основного количества влаги).

Абсорбционная осушка

Такая осушка основана на селективном поглощении (растворении) паров воды жидкими абсорбентами, в качестве которых применяют ди- и триэтиленгликоли. Частичная осушка газа происходит в ряде процессов очистки его от соединений серы (например, в процессе "Селексол" или при очистке газа от сернистых соединений растворами гликолей). В качестве

абсорбента первоначально использовали этиленгликоль и глицерин, в дальнейшем перешли на использование менее летучих — диэтиленгликоля и триэтиленгликоля. В настоящее время для абсорбционной осушки применяются, в основном, диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ). Реже, при осушке впрыском в теплообменники в качестве ингибитора гидратообразования используется этиленгликоль (ЭГ). Ряд производных ди- и триэтиленгликоля или побочные продукты, получаемые при их производстве (этилкарбинол, тетраэтиленгликоль, пропиленгликоль и др.), хотя и обладают высокой гигроскопичностью, широкого применения в качестве осушающих агентов не нашли.

Установки осушки газа с использованием жидких поглотителей (гликолей) бывают двух типов: с барботажными аппаратами и с впрыском гликоля в поток газа. В абсорбционных установках осушки первого типа влажный газ, очищенный в пылеуловителе от мехпримесей, поступает вниз абсорбера 3 (рис. 15). Сверху в колонну подается осушенный поглотитель. После выхода с глухой тарелки низа колонны насыщенный абсорбент проходит последовательно теплообменник 5, выветриватель 7, теплообменник 6 и поступает в отпарную колонну (десорбер) 10. Десорбер обычно имеет 10-16 тарелок колпачкового или клапанного типа и одну глухую тарелку внизу колонны. Стекающий на глухую тарелку абсорбент самотеком поступает в низ выносного кипятильника 11. Вышедший через верх кипятильника абсорбент сливается вниз колонны 10 и через систему теплообменников 5 и 6 и холодильников 4 поступает в промежуточную емкость 8, откуда насосом направляется на орошение абсорбера 3.

Пары воды и газы сверху колонны проходят холодильник-конденсатор 13. Часть сконденсировавшейся влаги используется для орошения колонны, а избыток сбрасывается в канализацию. Несконденсировавшиеся пары и газы стравливаются в атмосферу. Абсорбер работает при давлении, до которого сжат газ, а десорбер — обычно при атмосферном давлении или чуть выше. Для уменьшения уноса гликоля с осушенным газом часто в верхнюю часть абсорбера добавляют секцию отмывки газа пентаном, устанавливают отбойники, для коагуляции пены добавляют в гликоль ингибиторы пенообразования.

Осушка газа впрыском гликоля

В Западной Европе широкое распространение получили распыливающие абсорберы. Распыление гликоля производится в аппарате, диаметр которого близок к диаметру подводящего газопровода. Эффективность процесса определяется степенью распыления раствора, осуществляемого специальными форсунками. Распыленная жидкость создает большую поверхность контакта фаз, а большие скорости газа (1-10 м/с) обеспечивают интенсивный массообмен и хорошее распределение частиц в потоке. Наилучший массообмен происходит при высоких относительных скоростях газа и капель, что достигается путем впрыска гликоля навстречу газовому потоку. Пределом дробления частиц жидкости

является образование тумана, выделение частиц которого лимитируется существующими конструкциями сепараторов. Оптимальная температура осушки составляет 15-30°C. При низких температурах сказывается вязкость гликолей, при высоких - увеличивается упругость паров гликолей и соответственно возрастают потери. Следует отметить, что подачу гликоля к форсункам можно осуществлять при температуре выше 30°C, когда вязкость его невелика. Во время контакта с газом гликоль принимает температуру потока мгновенно, так как относительное количество его незначительно.

Процесс осушки в каждой ступени проходит в конусе форсунки преимущественно в момент образования капель гликоля и заканчивается в объеме аппарата и сепараторе. Для фильтрации гликоля предусматриваются фильтры, обеспечивающие удаление взвеси, частицы которой выше 5 мкм, так как механические примеси забивают сопла форсунок и вызывают вспенивание раствора.

Если процесс осушки газа гликолем проводят при низких температурах, то используют 70-85%-ный раствор моноэтиленгликоля и подачу гликоля осуществляют впрыском в теплообменник. Такой вариант схемы осушки газа используется на Оренбургском ГПЗ.

В состав установки осушки газа с впрыском гликоля входят три основных узла: впрыска гликоля, трехфазный разделитель и узел регенерации гликоля. Эффективность осушки зависит от площади контакта газ/гликоль, т.е. от степени распыления осушителя. Для тонкого распыления гликоля применяют специальные распылительные сопла. По мере движения газа внутри труб происходит укрупнение капель жидкости, что облегчает разделение осушенного газа и насыщенного осушителя, а также сконденсированных углеводородов. Десорбцию воды проводят в регенераторе гликоля. Принципиальная схема промышленной установки приведена на рис. 16. Сжатый сырой газ проходит водяной холодильник 1, водоотделитель 2, узел впрыска гликоля 3 и теплообменник 4. Затем газ поступает в пропановый холодильник 5 и далее в трехфазный разделитель 6.



70

Осушенный газ и углеводородный конденсат из трехфазного разделителя направляются на дальнейшую переработку, а насыщенный гликоль на регенерацию. После прохождения выветривателя 7 насыщенный водой гликоль поступает в змеевик 8, смонтированный в верхней части отпарной колонны 9. Змеевик охлаждает и частично конденсирует пары воды в колонне, что обеспечивает орошение колонны. Затем насыщенный гликоль через теплообменник поступает в куб отпарной колонны. Отпаренные пары воды сбрасываются в атмосферу, а регенерированный гликоль через регулятор уровня поступает в теплообменник и далее через водяной холодильник 1 стекает в емкость 11.

Из ёмкости регенерированный гликоль насосом 12 прокачивается через фильтр и направляется на узел впрыска.

Каждая из схем осушки газа имеет свои преимущества и недостатки. Метод впрыска в сочетании с охлаждением газа позволяет значительно понижать точку росы, одновременно осушать газ и образующийся газовый конденсат, позволяет использовать в качестве осушителя гликоли с концентрацией 70-80%. Недостаток метода осушки впрыском гликоля заключается в больших потерях осушителя с газовым конденсатом. Осушка газа методом абсорбции сводит к минимуму потери гликоля, однако требует более высокой степени регенерации гликоля (до 95-99%).

Факторы, влияющие на процесс абсорбционной осушки

В последние годы, в связи с использованием при переработке нефтяных газов низких температур, резко возросли требования к степени осушки газа.

На эффективность процесса осушки влияют следующие параметры: давление, температура контакта, природа абсорбента и его концентрация.

Повышение давления снижает влагосодержание газа и, следовательно, уменьшает количество раствора, которое необходимо подавать на осушку для получения газа с заданной точкой росы.

В значительной степени осушка зависит от температуры контакта газ - абсорбент. Повышение температуры контакта увеличивает парциальное давление воды над абсорбентом и тем самым повышает точку росы осушаемого газа. При понижении температуры контакта наблюдается обратный эффект. Обычно абсорбционная осушка проводится при температуре осушаемого газа не выше 45-50°C.

Экономически важным параметром процесса осушки является *кратность абсорбента*, т. е. количество гликоля, циркулирующее в системе, на 1 кг извлекаемой влаги. На большинстве установок, использующих ТЭГ, кратность составляет 10 - 35 л/кг влаги. На установках двухступенчатой глубокой осушки с депрессией точки росы до 90°C кратность возрастает до 70 л/кг.

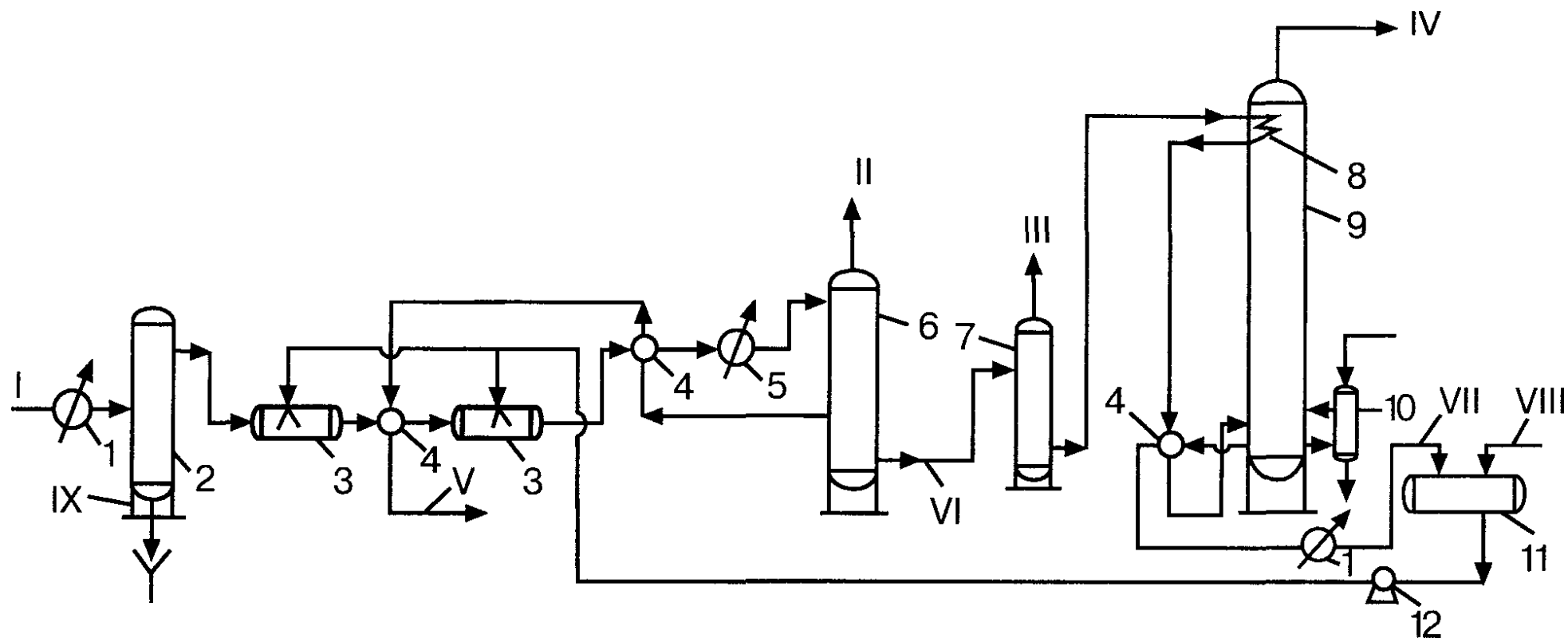


Рис. 16. Принципиальная схема установки осушки газа с впрыском гликоля:

1 — водяной холодильник; 2 — водоотделитель; 3 — узел впрыска гликоля; 4 — теплообменник; 5 — пропановый холодильник; 6 — трехфазный разделитель; 7 — выветриватель; 8 — змеевик; 9 — отпарная колонна; 10 — кипятильник; 11 — емкость для гликоля; 12 — насос. Потoki: I — сырой газ; II — осушенный газ; III — газы выветривания; IV — пары воды; V — углеводородный конденсат; VI — насыщенный гликоль; VII — регенерированный гликоль; VIII — свежий гликоль; IX — вода.

Очень важна роль концентрации абсорбента. Чем меньше воды содержится в абсорбенте, тем ниже точка росы осушаемого газа. Обычно для осушки газов, имеющих температуру 0-40°C, применяют растворы, содержащие 90-98,5 % ДЭГ или 95-99 % ТЭГ.

Глубина осушки газа от влаги существенно зависит от концентрации гликоля на входе в абсорбер, т.е. от степени регенерации гликоля. Однако термическая десорбция воды не позволяет достичь концентрации выше 97% из-за того, что при температурах 164°C (ДЭГ) и 206°C (ТЭГ) гликоли начинают разлагаться. При этих условиях максимальная (теоретическая) степень регенерации составляет для диэтиленгликоля — 96,7%, для триэтиленгликоля — 98,1%. При концентрации гликоля 96 -97% точка росы газа после осушки снижается не более чем на 30°C (это депрессия точки росы). Если же концентрация гликоля на входе в абсорбер составляет 99%, то депрессия точки росы возрастает до 40°C. Такая депрессия точки росы оказывается в ряде случаев (низкотемпературная переработка газа) также недостаточной, и поэтому для углубления осушки газа используют вакуумную десорбцию влаги из гликоля (при давлении 0,06 - 0,08 МПа и температуре около 200°C). Концентрация регенерированного гликоля в этом случае повышается до 99,5%, а депрессия точки росы возрастает до 50 - 70°C.

Более широкое распространение получили схемы десорбции гликоля с вводом отпарного агента в десорбер. В качестве такого агента используют обычно осушенный газ с верха абсорбера, предварительно нагреваемый до 180 - 200°C и подаваемый через маточник в низ десорбера. Ввод этого агента позволяет снизить парциальное давление паров воды в десорбере, т. е. обеспечить эффект вакуума и за счет этого довести концентрацию гликоля до 99,3 - 99,6%.

Максимально возможную депрессию точки росы газа (80 -90°C) можно достичь, используя двухступенчатую осушку. В этом случае установка имеет две системы абсорбции и десорбции. На первой ступени газ грубо осушается гликолем с концентрацией 96 - 97%, а затем поступает в абсорбер второй ступени, где гликолем с концентрацией 99,5-99,6% глубоко доосушается. Соответственно в десорбере первой ступени влага десорбируется при давлении, близком к атмосферному, а на второй ступени -под вакуумом или с вводом в десорбер отпарного агента.

Можно использовать также регенерацию гликоля при пониженном давлении, добавление в состав гликоля гигроскопичных солей (хлоридов кальция, цинка и т.д.), использование азеотропной регенерации и отдувку воды нагретым газом (очищенного и осушенного природного газа или любого инертного газа, например азота и т.п.). Применение данных способов позволяет получать гликоль со степенью регенерации 99% и выше.

При использовании азеотропной перегонки в качестве азеотропообразователей вводят низкокипящие вещества, образующие с водой азеотропные смеси: бензол, толуол, ксилол и др. Их вводят в

количестве не более 10 % от массы абсорбента через перфорированную трубу под уровень горячего раствора гликоля. Температура кипения образующегося азеотропа ниже температуры кипения воды, что позволяет повысить массовую долю регенерированного гликоля до 99,9 % и достигать точки росы осушенного газа минус 75 °С.

Экономичность работы установок осушки зависит от потерь гликолей, связанных, в основном, с механическим уносом, разложением и окислением при регенерации, испарением в потоке осушенного и отпарного газов, уносом с конденсатом воды и ее парами, выходящими с верха десорбера и отводимыми в канализацию или атмосферу. На установках НТС гликоль теряется также за счет растворения в углеводородном конденсате.

Наибольшей летучестью (большие потери) характеризуются ЭГ, наименьшей ТЭГ, поэтому для осушки газов при обычных температурах применяют ДЭГ и ТЭГ. В процессе осушки газов при низких температурах, когда осушающий раствор впрыскивается в поток охлаждаемого газа для разрушения гидратов, чаще всего используется ЭГ, так как он менее растворим в углеводородном конденсате, выделяющемся из газа.

Присутствие ароматических углеводородов в бензине и конденсате повышает растворимость в них гликолей, а, следовательно, и потери их. Разбавление гликолей водой снижает их растворимость в углеводородах.

Ориентировочные потери ДЭГ за счет уноса с газом составляют до 80 %, с конденсатом - 12 %, за счет утечек в сальниках и прочих - 8 % от общего количества потерь. Годовые потери ДЭГ на установках НТС достигают 43 г/1000 м³. Для хорошего разделения смеси рекомендуется закладывать в проект фазового разделителя нагрузку 385 л/ч жидкости на 1 м² поверхности раздела фаз.

На вспениваемость гликолей существенное влияние оказывают механические примеси и углеводородный конденсат. Для снижения потерь ДЭГ с сухим газом за счет механического уноса иногда применяются антивспениватели (триалкил-фосфат, октиловый спирт, силиконы).

При огневом подогреве в системе регенерации необходимо контролировать условия работы топливных форсунок, чтобы исключить местный перегрев, вызывающий разложение гликолей и повышающий кислотность раствора. Кислотность следует поддерживать на уровне рН 7,3 путем периодической добавки тетрабората натрия, меркаптобензотиазола или МЭА. Рост рН выше 8-8,5 за счет ввода избытка указанных реагентов вызывает вспенивание раствора и увеличение потерь.

Адсорбционная осушка

Сущность адсорбционной осушки состоит в избирательном поглощении поверхностью пор твердого адсорбента молекул воды с последующим извлечением их из пор внешними воздействиями (повышением температуры адсорбента или снижением давления среды).

Осушка газа твердыми осушителями осуществляется в аппаратах

периодического действия с неподвижным слоем осушителя. Полный цикл процесса осушки состоит из стадий адсорбции, регенерации и охлаждения адсорбента. В качестве осушителей применяют силикагели, алюмосиликагели, активированный оксид алюминия, бокситы и молекулярные сита (цеолиты). Их адсорбционная емкость существенно зависит от размера пор и соответственно удельной поверхности последних. Особенность молекулярных сит заключается в способности поглощать не только влагу, но и сероводород и углекислоту, т.е. очищать газ от кислых компонентов. Для уменьшения сопротивления движению газа адсорбенты изготавливают в виде шариков или гранул. Требования к осушителю очень жесткие: он должен быстро поглощать влагу из газа и легко регенерироваться, выдерживать многократную регенерацию без существенной потери активности и прочности, иметь высокую механическую прочность и поглонительную способность, оказывать малое сопротивление потоку газа, иметь невысокую стоимость. Иногда применяют комбинацию двух осушителей в одном аппарате, например, силикагеля и активированного оксида алюминия, что позволяет сочетать высокую поглонительную способность силикагеля с высокой степенью осушки газа оксидом алюминия. Для регенерации осушителя используют нагретый газ. Температура десорбции обычно равна 160-180°C (для молекулярных сит — 280 - 290°C).

Установка осушки адсорбцией состоит, как минимум, из двух адсорбционных аппаратов. Принципиальная схема установки приведена на рис. 17.

Влажный газ, пройдя через каплеотбойник, поступает сверху в один из адсорберов и проходит его насквозь. Другой адсорбер в это время находится на стадии регенерации или охлаждения. Осушенный газ поступает на дальнейшую переработку или в газопровод. Часть исходного газа, пройдя через трубчатый подогреватель, направляется в низ другого адсорбера для регенерации осушителя. Газ с регенерации проходит теплообменник для охлаждения, сепаратор для отделения воды и смешивается с основным потоком влажного газа.

Полный цикл работы одного аппарата включает четыре следующих периода:

- *адсорбция* при температуре 35 - 50°C, давлении 8-12 МПа, длительности контакта газа с адсорбентом не менее 10 с (скорость газа в аппарате 0,15 - 0,30 м/с). Длительность адсорбции выбирают исходя из адсорбционной емкости поглотителя, начальной и конечной влажности газа, загрузки адсорбента в аппарате;

- *нагрев адсорбента*, который производится после переключения аппарата с режима адсорбции на десорбцию. Нагрев ведется горячим газом из трубчатого нагревателя со скоростью не более 60°C в час. Время, затрачиваемое на нагрев, составляет 0,6 - 0,65 от периода адсорбции;

- *десорбция* - вытеснение из пор адсорбента поглощенной воды и восстановление его адсорбционной активности. Она начинается происходить,

когда температура адсорбента достигнет 200 -250 °С (для силикагелей) или 300 - 350 °С (для цеолитов). Горячий газ в периоды нагрева и десорбции проходит слой адсорбента в направлении, противоположном направлению осушаемого газа в периоде адсорбции (т. е. снизу вверх);

- *охлаждение адсорбента*, его начинают после завершения десорбции и переключения аппарата на режим адсорбции (осушки). Охлаждение ведут исходным холодным газом. Период охлаждения занимает 0,35 - 0,40 от времени, затрачиваемого на адсорбцию.

При адсорбционной осушке наличие в газе углеводородов от бутанов и выше осложняет процесс, потому что эти углеводороды поглощаются в стадии адсорбции на выходной части слоя адсорбента и при десорбции воды при высокой температуре склонны к образованию коксовых отложений в порах адсорбента. Постепенное закоксовывание адсорбента ведет к снижению его адсорбционной емкости, поэтому требуется периодически регенерировать адсорбент, т. е. выжигать из его пор кокс.

При осушке газов, содержащих кислые компоненты, наиболее надежными в работе являются цеолиты.

Отличительной особенностью адсорбционного метода осушки по сравнению с абсорбционным является высокая степень осушки газа вне зависимости от его параметров, компактность установки, малые капитальные затраты для установок малой мощности. Недостатками метода являются большие расходы на адсорбент, высокое сопротивление потоку газа и большие затраты при строительстве установок большой мощности.

Развитие адсорбционного метода идет в направлении разработки короткоцикловых процессов осушки газов. Продолжительность циклов адсорбции и десорбции составляет 1,5-10 ч, причем адсорбция ведется при повышенном давлении и температуре окружающего воздуха, а десорбция — при атмосферном давлении и той же температуре. Преимущество короткоциклового адсорбции заключается в повышении производительности и возможности полной автоматизации процесса.

Адсорбционная осушка позволяет достичь депрессию точки росы до 100°С (точка росы до минус 90°С). Поэтому этот метод применяют, когда требуется высокая глубина осушки. Очищенный природный газ, направляемый, например, на гелиевый завод, обязательно подвергают адсорбционной осушке на цеолитах, так как к сырью установок низкотемпературной переработки предъявляются жесткие требования по содержанию влаги (точка росы должна быть не выше минус 70 °С).

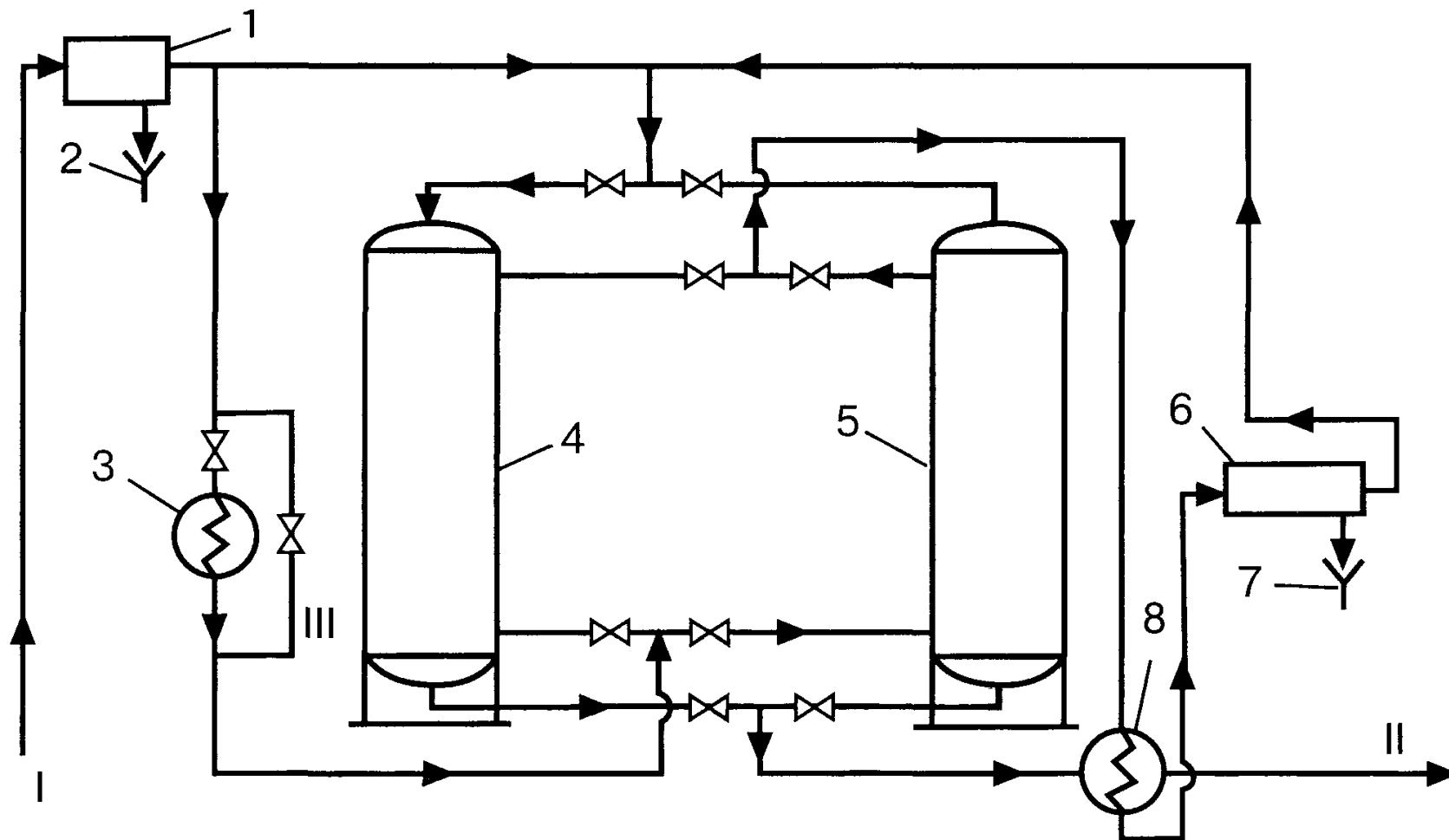


Рис. 17. Технологическая схема осушки газа твердыми поглотителями:

1—водоотбойник; 2, 7 — воронка; 3 — трубчатый нагреватель; 4, 5 — адсорберы; 6 — сепаратор; 8 — теплообменник. Поток: I — влажный газ; II — осушенный газ; III — обводная линия.

2.3. Очистка газов от химических примесей

К числу нежелательных химических примесей, содержащихся в природных нефтяных газах относятся токсичные и коррозионно-агрессивные серосодержащие соединения, а также негорючие инертные газы, снижающие теплоту сгорания углеводородного газа.

Среди серосодержащих примесей чаще всего присутствуют сероводород (H_2S), серооксид углерода (COS), сероуглерод (CS_2) меркаптаны ($C_nH_{2n-1}-SH$), а в газовом конденсате – также сульфиды ($R-S-R$) и дисульфиды ($R-S-S-R$).

В состав инертных газов входят диоксид углерода, азот и гелий.

Характеристика химических примесей

Сероводород (H_2S). Из сернистых соединений, входящих в состав природных газов, сероводород является наиболее активным. В нормальных условиях - это бесцветный газ с запахом тухлого яйца, плотностью 1,93 кг/куб м. Сероводород – сильный нервно-паралитический яд: острое отравление человека наступает при концентрации 0,2-0,3 мг/л, а концентрация 1 мг/л – смертельна. При вдыхании сероводорода в этой концентрации отравление развивается почти мгновенно: судороги и потеря сознания оканчиваются смертью от остановки дыхания. Индикатором на повышение концентрации сероводорода являются глаза – жжение, покраснение, опухание век. Его токсичность проявляется также в раздражающем действии на слизистые оболочки верхних дыхательных путей. Предельно-допустимая концентрация его в воздухе рабочих помещений составляет 0,01 мг/л.

Сероводород обладает также высокой коррозионной агрессивностью, наличие влаги в газе усиливает коррозионное действие сероводорода и других кислых компонентов.

В настоящее время добыча сероводородсодержащего природного газа в странах СНГ составляет около 10% всего объема потребляемого газа. При этом содержание сероводорода в газах колеблется в широких пределах – от нескольких долей до нескольких десятков процентов. Такой газ перед подачей потребителю подвергают очистке ввиду ядовитости сероводорода, его коррозионной агрессивности, отравляющему действию на многие катализаторы, применяемые при химической переработке природных газов.

От сероводорода очищают природный газ, газы различных нефтеперерабатывающих и нефтехимических процессов (гидроочистки, крекинга, риформинга, пиролиза и др.). Газы различаются содержанием сероводорода. Природные газы могут быть бессернистыми или содержать значительные количества сероводорода. Например, природные газы Оренбургского месторождения содержат 4—6% сероводорода, Астраханского—25%, а в некоторых природных газах содержание сероводорода достигает 50 - 70% (об.), например в месторождениях

Харметтен, Пантер-Ривер и Барберри в Канаде, Миссисипи в США, Жаолангиуанг в КНР и др. Газы нефтепереработки и нефтехимии могут содержать от 0,5 до 15% сероводорода.

Требования к степени очистки от сероводорода зависят от назначения газа. При очистке газов, выбрасываемых в атмосферу, содержание сероводорода должно соответствовать ПДК. При очистке технологического газа содержание сероводорода регламентируется требованиями процессов дальнейшей переработки. В частности, для химических синтезов содержание сероводорода в технологическом газе иногда может находиться в пределах от 1 до 50 мг/м³. Природный газ очищают даже при малых количествах в нем сероводорода, поскольку его допустимое содержание в газе, закачиваемом в магистральные газопроводы, не должно превышать 20 мг/м³.

В большинстве же случаев очистку газов предпринимают не только для доведения содержания в нем вредных примесей до установленных норм, но и для их извлечения с целью промышленной утилизации. Сероводород, выделяемый при очистке, перерабатывают в элементарную серу или серную кислоту. Так, например, более 30% мирового производства серы - из природных газов, богатых сероводородом; более 5 млн.т./год серы производят в настоящее время Оренбургский и Астраханский ГПЗ.

Сероуглерод (дисульфид углерода, CS₂) – летучая бесцветная жидкость плотностью 129.7 кг/куб м, кипящая при температуре 46,3°C. В воде не растворяется, но придает ей запах, хорошо растворим в этаноле и хлороформе. В воздухе легко воспламеняется. При повышенных температурах реагирует с водородом, образуя сероводород.

Сероуглерод ядовит, вызывает острые отравления при концентрациях в воздухе даже 0,001 мг/куб м.

Серооксид углерода (COS) - бесцветный легко воспламеняющийся очень ядовитый газ не имеющий запаха, конденсирующийся при температуре 50,2°C, ПДК серооксида углерода – не более 1 мг/куб м в производственных помещениях, не более 0,15 мг/куб м – в населенных пунктах. При нагревании разлагается с образованием диоксида углерода, сероуглерода, оксида углерода и серы.

Меркаптаны (тиолы, RSH) – аналоги спиртов, в которых кислород замещен атомом серы. В связи с тем, что энергия диссоциации связей S-H меньше, чем связей O-H, меркаптаны химически более активны, чем спирты. Это сероорганические соединения с резким неприятным запахом, нерастворимые в воде, но хорошо растворимые в органических растворителях. Резкий запах меркаптанов используется при применении их в качестве одорантов природного газа, особенно при испытании на плотность газовых сетей и систем. При контакте с металлами меркаптаны реагируют с ними с образованием меркаптидов металлов, то-есть протекает так называемая меркаптановая коррозия. При нагревании до

300°C меркаптаны разлагаются с образованием сероводорода и сульфидов. Для большинства катализаторов меркаптаны являются ядами.

Сульфиды и дисульфиды (R-S-R, R-S-S-R) - хорошо растворимые в углеводородах, но практически нерастворимые в воде вещества. Они нейтральны, но реагируют со щелочью. При нагревании до 400°C сульфиды разлагаются с образованием сероводорода и алкенов, а дисульфиды – дополнительно к этим соединениям - меркаптанов. По сравнению с сульфидами дисульфиды более реакционноспособны.

Диоксид углерода – бесцветный негорючий газ, обладающий кислыми свойствами. При температуре минус 78,5°C при нормальном давлении образует «сухой лед», минуя жидкое состояние. Термически устойчив, диссоциирует при температурах выше 200°C. В воде растворим ограниченно.

Азот и гелий – негорючие инертные газы, ухудшающие теплоту сгорания газов. Гелий, хотя и содержится в газе в небольших количествах, но специально извлекается из газа для целевого использования.

Методы очистки газов от кислых компонентов

В настоящее время для очистки газа от кислых компонентов используют три группы методов: абсорбционные, адсорбционные и каталитические.

Абсорбционные методы включают три различные группы очистки в зависимости от природы взаимодействия кислых компонентов с активной частью абсорбента.

✓ *Процессы физической абсорбции*, в которых извлечение кислых компонентов происходит за счет их растворимости в органическом абсорбенте.

✓ *Хемосорбционные процессы* основаны на химическом взаимодействии сероводорода и диоксида углерода с активной частью абсорбента.

✓ *Процессы физико-химической абсорбции* используют комбинированные абсорбенты – смесь физического абсорбента с химическим.

Адсорбционные методы очистки газов основаны на селективном извлечении кислых компонентов твердыми поглотителями – адсорбентами. В том случае, когда извлекаемый компонент удерживается адсорбентом только физическими силами, имеет место *физическая адсорбция*. Если извлекаемый компонент вступает с адсорбентом в химическое взаимодействие говорят о *химической адсорбции*.

Каталитические методы очистки газов применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью жидких или твердых поглотителей, например сероуглерод, серооксид углерода, сульфиды, дисульфиды, тиофен, а также в тех случаях, когда требуется тонкая очистка газа. В промышленности

нашли применение два вида каталитических процессов – окислительные и восстановительные.

✓ *Окислительные методы* заключаются в проведении реакций каталитического окисления сероводорода до элементарной серы или каталитического окисления меркаптанов до дисульфидов.

✓ *Восстановительные методы* заключаются в восстановлении сернистых соединений при взаимодействии их с водородом (гидрирование) или с водяным паром (гидролиз), а также в гидрировании диоксида углерода до метана. При восстановлении сернистых соединений все они превращаются в сероводород. После проведения любых каталитических процессов очистки от сернистых соединений требуется последующее отделение продуктов каталитических превращений, например, после каталитического гидрирования газ направляют на очистку от сероводорода. Кроме перечисленных промышленных методов очистки газов от кислых примесей, разрабатываются новые методы: микробиологические, мембранные, фотохимического разложения. Выбор процесса очистки природного газа от кислых компонентов зависит от многих факторов: состава и параметров сырьевого газа, требуемой степени очистки, области использования товарного газа и др.

Очистка газов от диоксида углерода

Методы очистки газов от диоксида углерода можно разделить на следующие группы:

- физическая абсорбция, основанная на хорошей растворимости диоксида углерода в полярных растворителях (вода, метанол);
- хемосорбция, основанная на химическом связывании диоксида углерода при взаимодействии его с соединениями щелочного характера (щелочь, этаноламины, растворы карбонатов);
- адсорбция, основанная на адсорбции диоксида углерода различными адсорбентами (например, цеолитами);
- каталитическое гидрирование.

Физическая абсорбция

Абсорбция водой — распространенный метод улавливания диоксида углерода из газов. Основные преимущества метода—доступность и дешевизна абсорбента, недостатки — невысокая поглощательная способность водой диоксида углерода (8 кг CO_2 на 100 кг абсорбента) и небольшая селективность. Наряду с диоксидом углерода в воде растворяются водород, оксид углерода, азот и др. Поэтому выделяющийся диоксид углерода недостаточно чистый.

Схема установки очистки газа от диоксида углерода этим методом весьма проста. Газ промывают холодной водой в башнях с насадкой (скрубберах) под давлением 1,5—2,5 МПа, так как растворимость диоксида углерода в воде возрастает с повышением давления. При этом из газа удаляется частично и сероводород, растворимость которого также увеличивается. Затем давление снижают, и из воды выделяется

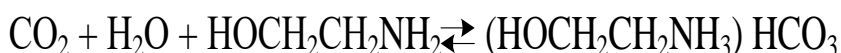
(десорбируется) газ, содержащий до 85% диоксида углерода (остальное - водород, азот, сероводород), который используют для получения сухого льда, карбамида, соды и других продуктов.

Абсорбция метанолом («ректизол»-процесс) — более выгодный метод, его можно использовать при температуре до -60°C , когда резко повышается поглотительная способность метанола. Так, при -60°C и давлении около 0,4 МПа в 1 г метанола может раствориться до 600 см^3 диоксида углерода. Избирательность метанола по отношению к диоксиду углерода значительно выше, чем воды. Диоксид углерода из раствора выделяют понижением давления и повышением температуры. Кроме метанола можно использовать и другие органические растворители: *N*-метилпирролидон, сульфолан, пропиленкарбонат. Однако широкого распространения они пока не получили.

Хемосорбционные методы.

Очистка газов водными растворами этаноламинов. При подготовке различных технологических газов к переработке (в частности, пирогаза к разделению) используют хемосорбцию диоксида углерода этаноламинами. Схема установки этаноламиновой очистки газа приведена на рис. 18.

Максимальной абсорбционной способностью по отношению к диоксиду углерода обладает моноэтаноламин:



Равновесная растворимость диоксида углерода зависит от давления газа, температуры абсорбции и концентрации раствора. Обычно используют 15—20%-ный растворы моноэтаноламина. Абсорбция протекает при $40\text{—}45^{\circ}\text{C}$ и давлении 1,5- 3,0 МПа (в зависимости от схемы производства). Образовавшиеся в результате хемосорбции карбонаты и бикарбонаты разлагаются в десорбере с выделением диоксида углерода при нагревании потока до 120°C .

Получаемый при этом высококонцентрированный диоксид углерода (99%-ный) используют для производства соды, карбамида, сухого льда. Остаточное его содержание в очищенном газе—0,01—0,1% (масс.).

Этот процесс с экономической и экологической точек зрения — один из лучших.

Сырой газ подается в низ, а поглотитель кислых газов — в верх абсорбера 2. Выйдя из колонны, очищенный газ поступает в сепаратор 1 для отделения унесенных капель раствора МЭА. Насыщенный раствор поглотителя поступает в ёмкость 3 для отделения от растворенных углеводородных газов, проходит через теплообменник 6 и попадает в отпарную колонну 7. Кислые газы, пары воды и МЭА сверху отпарной колонны 7 после охлаждения поступают в сепаратор 10, откуда конденсат откачивается на орошение колонны. Регенерированный раствор с низа

колонны проходит через теплообменник 6, холодильник 5 и поступает в ёмкость 4, откуда направляется на орошение абсорбера 2.

Основной недостаток — значительный расход тепла на регенерацию сорбента, возрастающий с увеличением концентрации диоксида углерода в очищенном газе, а также потери относительно летучего абсорбента, хотя моноэтаноламин недефицитный и недорогой.

Очистка растворами карбонатов. Основана на взаимодействии диоксида углерода с водными растворами карбонатов натрия и калия (обычно поташа) с активирующими добавками оксидов поливалентных металлов. Для повышения растворимости карбонатов в воде и скорости хемосорбционного процесса используют горячие растворы карбонатов (110—120°C). Обычно применяют 25%-ный водный раствор поташа, активированный мышьяком. Скорость абсорбции практически полностью лимитируется скоростью реакции в жидкой фазе: $\text{CO}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{HCO}_3^-$

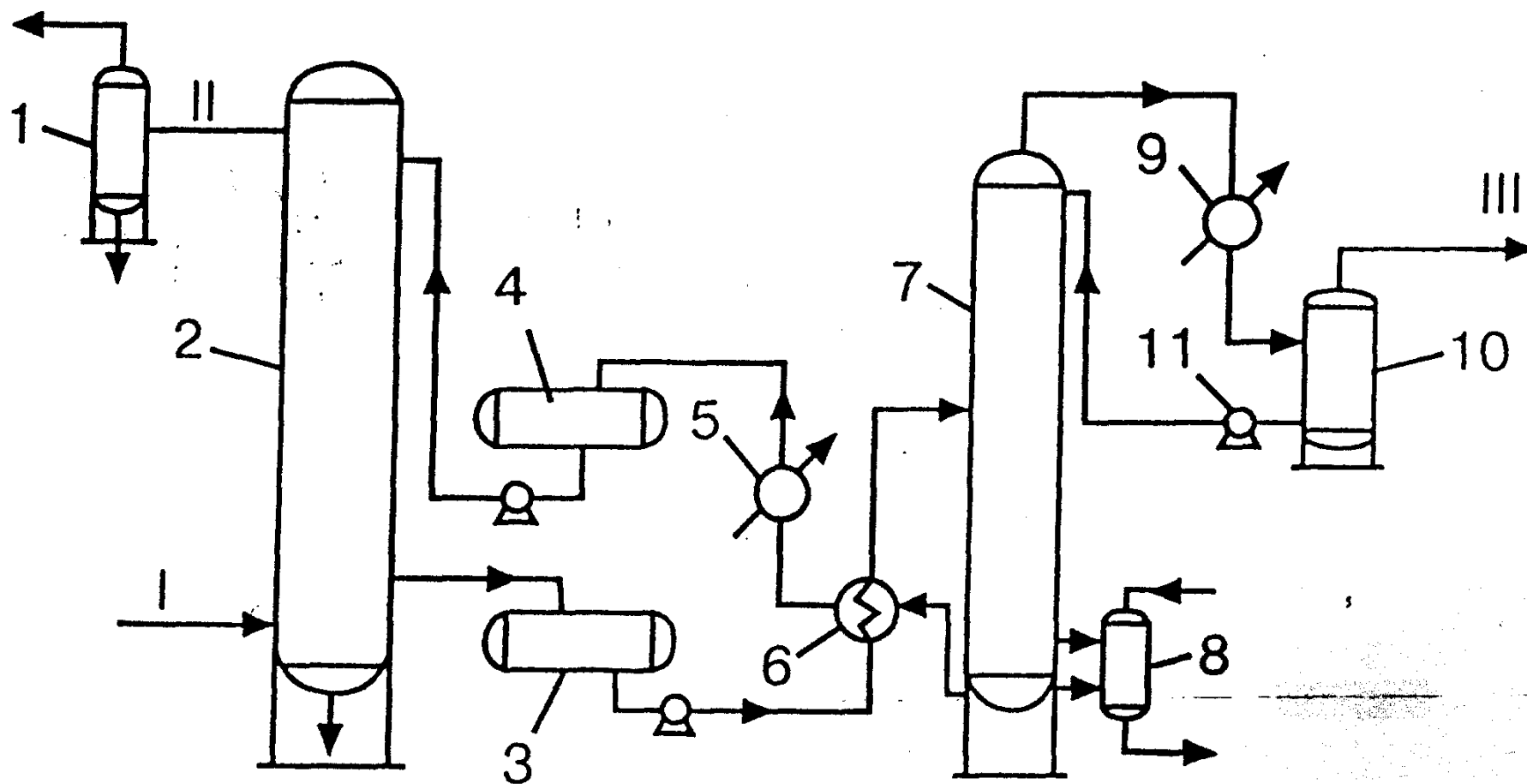


Рис. 18. Схема установки очистки газов от CO_2 раствором моноэтаноламина:

1, 10 — сепараторы, 2 — абсорбер; 3, 4 — емкости; 5, 9 — холодильники; 6 — теплообменник; 7 — отпарная колонна; 8 — кипятильник; 11 — насос. Поток: I — сырой газ; II — очищенный газ; III — кислые газы.

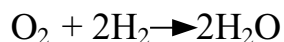
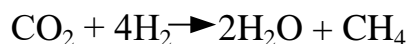
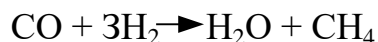
Давление на стадии абсорбции 1—2 МПа. Раствор регенерируют снижением давления при близких с процессом хемосорбции значениях температуры. Степень очистки газа от диоксида углерода несколько ниже, чем при очистке раствором моноэтаноламина. Остаточное содержание диоксида углерода — 0,05—0,1% (масс.), но поташ дешевле, чем моноэтаноламин.

Адсорбционные методы.

Эффективные адсорбенты диоксида углерода — *цеолиты*. Молекулы диоксида углерода довольно малы. Их диаметр составляет около 0,31 нм (3,1 Å), что позволяет им проникать во внутреннюю структуру большинства цеолитов. Наиболее часто для адсорбции используют цеолит СаА. Вместе с диоксидом углерода цеолиты поглощают и пары воды. Поэтому одновременно с очисткой газов от диоксида углерода происходит их осушка. Десорбцию поглощенных компонентов осуществляют понижением давления и повышением температуры.

Каталитическое гидрирование.

Этот метод применяют для удаления небольших количеств (порядка долей процента) диоксида и оксида углерода, кислорода (т. е. каталитических ядов), например, 0,2—0,4% оксида углерода. Метод основан на следующих реакциях:



Они протекают при давлении 32 МПа, температуре 300—350 °С (катализатор Fe) и 200 °С (катализатор Ni—Cr или Ni—Al).

Очистка газов от сероводорода и других серосодержащих примесей

Состав сернистых соединений и их концентрации в природном и попутных нефтяных газах различных месторождений варьируются в очень широких пределах.

В основном, сернистые соединения в указанных газах представлены сероводородом и, в некоторых случаях, серооксидом углерода и легкими меркаптанами, концентрация которых существенно ниже концентрации сероводорода.

Количество сернистых соединений, извлекаемых на каждой конкретной установке, зависит от расхода очищаемого газового потока и начального содержания сернистых соединений и колеблется от нескольких тонн до нескольких миллионов тонн в год.

В то же время важно отметить, что и требования к очищенному газу по остаточной концентрации сернистых соединений различаются на много порядков. Так, при очистке водородсодержащего потока на установках гидроочистки в очищенном газе должно оставаться не менее 5 г/м^3 сероводорода, а при очистке этилена, идущего на производство оксида этилена, суммарное содержание сернистых соединений не должно превышать $0,0001 \text{ мг/м}^3$.

Естественно, что такое разнообразие задач привело к разработке целого ряда процессов по очистке газов от сернистых соединений, каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки. При этом, для каждого процесса газоочистки есть некоторые области предпочтительного применения (объем очищаемого газа, исходная концентрация сернистых соединений и требования к очищенному газу), где использование именно этого процесса обеспечивает решение поставленной задачи с наилучшими технико-экономическими показателями. В тех случаях, когда технико-экономические показатели двух или более процессов оказываются близкими, выбор процесса определяется конкретными условиями и ограничениями данной промышленной площадки (наличие свободных площадей, различных ресурсов, возможностью утилизации уловленных сернистых соединений и др.).

Методы очистки газов от сероводорода можно разделить на две основные группы: сорбционные и каталитического окисления.

Сорбционные методы можно условно отнести к двум основным группам – абсорбционные и адсорбционные методы. Наиболее широко распространены первые, допускающие любое начальное содержание примесей в газе. Адсорбционные процессы используют при малых начальных содержаниях примесей [до 3 - 5% (об.)], но они позволяют глубоко очистить газ.

Абсорбционные методы по характеру используемого абсорбента делят на методы химической сорбции (хемосорбции), физической

абсорбции и комбинированные.

Хемосорбционные процессы основаны на химическом взаимодействии H_2S с активным компонентом абсорбента, в качестве которого в этих процессах применяют амины (моно-, ди- и триэтанолламины, диизопропаноламин) и щелочи.

Физическая абсорбция основана на физическом растворении сероводорода в абсорбенте, в качестве абсорбента используют *N*-метилпирролидон, гликоли (ди- и триэтиленгликоли), трибутилфосфат, сульфолан, метанол и др.

В комбинированных процессах используют обычно смешанные поглотители (хемосорбенты и абсорбенты). Одним из широко распространенных сейчас процессов является «Сульфинол», в котором в качестве поглотителей применяют сульфолан и диизопропаноламин.

Адсорбционные процессы основаны на селективном физическом поглощении H_2S в порах твердых поглотителей, которыми являются активные угли или синтетические цеолиты.

Методы каталитического окисления основаны на превращении сероводорода в элементарную серу в присутствии катализаторов, например, комплексных соединений хлорида железа с динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) или горячего раствора мышьяковых солей щелочных металлов.

Выбор того или иного метода очистки газа зависит от многих факторов (это начальные и конечные допустимые концентрации сероводорода, область применения очищенного газа - в быту, в химии или в двигателях, а также возможность использования определенного поглотителя и экономические факторы), но основными из них являются концентрации сероводорода и сероорганических соединений в исходном газе.

При высоких парциальных давлениях кислых компонентов в газе предпочтение отдается абсорбционным методам, основной недостаток которых - низкая избирательность в отношении углеводородов и обусловленная этим необходимость предварительного удаления из газа тяжелых углеводородов.

Хемосорбционные и комбинированные процессы рекомендуются при средних парциальных давлениях кислых примесей в газе, а адсорбционные и окислительные - при низких.

Очень важное значение в любом методе очистки имеет правильный выбор поглотителей, которые должны удовлетворять следующим общим требованиям:

- поглотитель должен иметь низкое давление насыщенного пара при температурах сорбции, чтобы потери его с очищаемым газом были минимальны;
- поглотитель должен обладать высокой способностью поглощать кислые соединения из газа в широком интервале их парциальных давлений;

- поглотитель должен иметь невысокую вязкость, обеспечивающую хороший межфазный контакт с газом, малую растворяющую способность в отношении углеводородов;

- поглотитель должен обладать низкой коррозионной активностью, высокой стойкостью к окислению.

Конечно идеальных поглотителей, максимально удовлетворяющих всем этим требованиям, не существует, а используемые на практике поглотители в чем-то максимально удовлетворяют этим требованиям, а в чем-то - явно недостаточно.

Хемосорбционные процессы очистки

Процессы очистки аминами

Наибольшее распространение получил метод *хемосорбции*, обеспечивающий степень очистки до 99,9%. При этом широко используют этаноламиновую очистку. Моно- и диэтанол амины извлекают из газов как сероводород, так и диоксид углерода, а триэтанол амин—только сероводород.

Моноэтанол аминовый процесс очистки газов является старейшим, до конца 1950-х годов он был практически единственным процессом очистки газов от вредных кислых примесей.

При температурах 20-40°C и повышенном давлении равновесие реакций сдвинуто вправо (т.е. идет поглощение кислых газов), а при температуре 105-130°C и давлении, близком к атмосферному, происходит регенерация поглотителя и выделение кислых газов. Обычно применяют 15-20%-ные растворы моноэтанол амина, а также смеси моно- и диэтанол амина.

При взаимодействии с кислыми компонентами газа этанола амины образуют химические соединения, легко распадающиеся на исходные компоненты при повышении температуры и снижении давления.

Широкое распространение в промышленности получила схема с отдельными потоками подачи в абсорбер раствора разной степени регенерации. Принципиальная схема такой установки очистки газа приведена на рис.19.

Частично регенерированный раствор из десорбера подается в среднюю секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается на верх абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема позволяет по сравнению с обычной схемой до 10-15% снизить расход пара на регенерацию раствора.

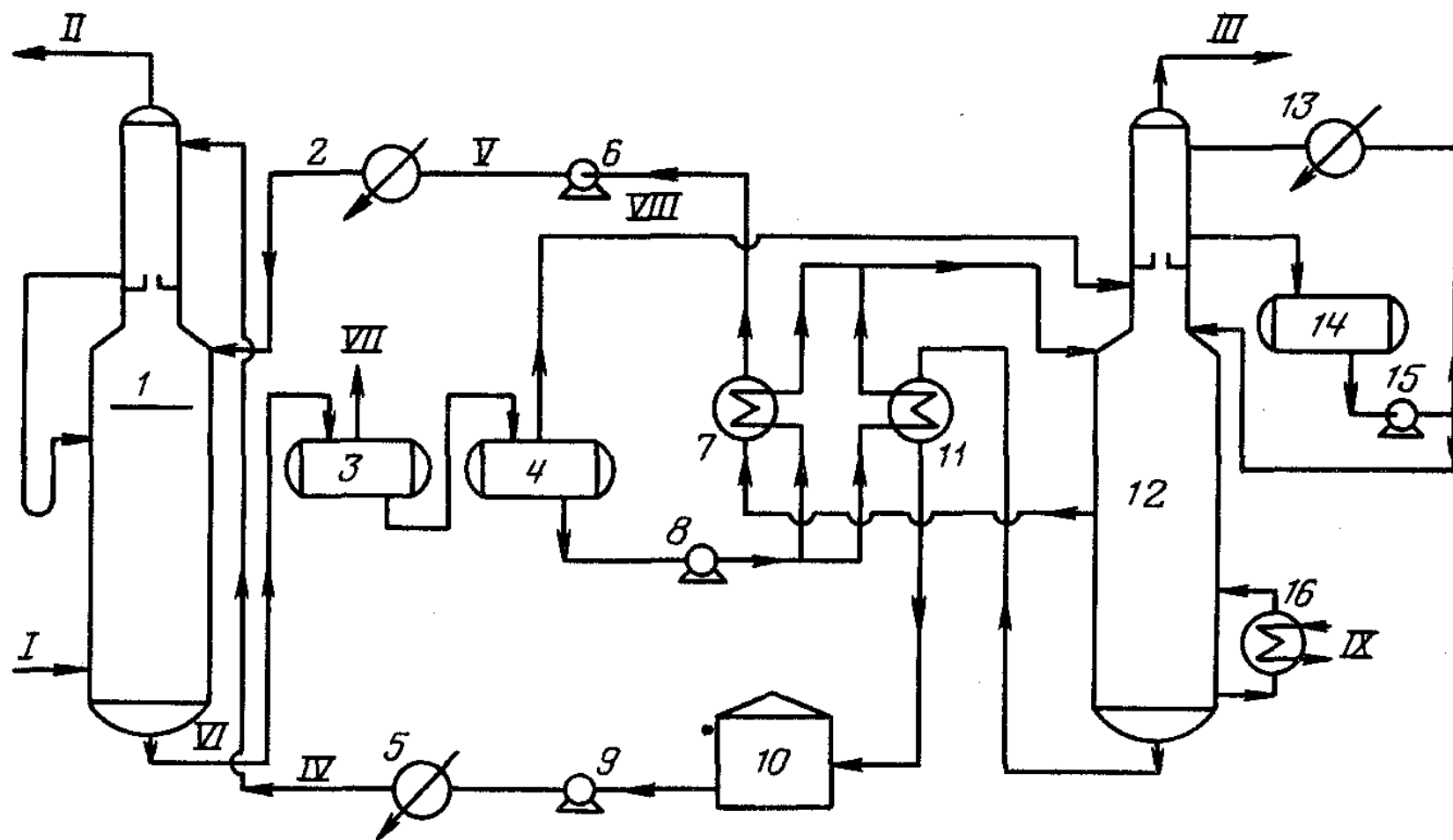
При очистке газа с высоким содержанием кислых компонентов целесообразно осуществить двойное расширение (выветривание) насыщенного амина при разном давлении.

На первой ступени при давлении 1,5-2 МПа из раствора выделяется основное количество растворенных углеводородов, что обеспечивает в дальнейшем низкое (< 2%) содержание их в кислом газе - это гарантирует высокое качество получаемой серы. Этот поток экспанзерного газа либо

используется после очистки от сероводорода в качестве топливного газа, либо компримируется и смешивается с основным потоком очищаемого (сырого) газа.

На второй ступени при давлении, близком к атмосферному, без тепловой регенерации выделяется из раствора поток кислого газа, который, после выделения из него воды и охлаждения, может быть непосредственно направлен на установку получения серы. За счет этого сокращается до 10% расход пара на регенерацию насыщенных растворов амина.

В схеме дополнительно устанавливается насос для подачи насыщенного раствора из второго выветривателя в десорбер, который работает в неблагоприятных условиях (высокая степень насыщения амина кислыми газами и относительно высокая температура раствора) -это недостаток



схемы.

Рис. 19. Схема аминовой очистки газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации:

I-газ на очистку; *II*-очищенный газ; *III* -кислый газ; *IV*- тонко регенерированный амин; *V*- грубо регенерированный амин; *VI*-насыщенный амин; *VII*, *VIII* - экспанзерные газы; *IX*- водяной пар; 1 -абсорбер; 2, 5, 13- холодильники; 3, 4-экспанзеры; 6, 8, 9, 15- насосы; 7, 11 - теплообменники; 10-емкость регенерированного амина; 12-десорбер; 14-рефлюксная емкость, 16 –кипятильник

При очистке газа, содержащего COS наряду с H_2S и CO_2 , в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза COS, состоящая из пяти-восьми тарелок, куда подается регенерированный раствор амина с повышенной температурой 70-80 °С.

В отличие от стандартной в указанной схеме охлаждение и конденсация парогазовой смеси, выделяющейся в десорбере, проводятся в верхней части колонны путем непосредственного контакта с флегмой, циркулирующей в замкнутом цикле. Такая схема позволяет снизить коррозию технологического оборудования и сократить количество аппаратов (конденсатор-холодильник, сепаратор и др.).

В производственных схемах аминовой очистки газа предусматривается также система фильтрации раствора и ввода антивспенивателя в систему.

По такой схеме работает большая часть установок очистки газа от кислых компонентов в Канаде, Франции, США. Аналогичная схема применена для очистки газа водным раствором ДЭА на Астраханском ГПЗ.

Достоинствами моноэтаноламиновой очистки являются высокая скорость поглощения кислых газов, низкая стоимость реагентов, легкость регенерации и низкая растворимость углеводородов. При всех достоинствах МЭА-процесс имеет ряд существенных недостатков, основными из которых являются:

- необратимо образование химических соединений МЭА с COS, CS_2 и O_2 ;
- большие потери от испарения;
- низкая эффективность по меркаптанам;
- неселективность к H_2S в присутствии CO_2 ;
- вспениваемость в присутствии жидких углеводородов, ингибиторов коррозии и механических примесей.

Вспенивание растворов аминов – одна из серьезных проблем при эксплуатации установок очистки газа. Вспенивание приводит к нарушению режима работы установки, ухудшению качества очищенного газа и, как следствие этого, к необходимости снижения производительности установок по газу. При вспенивании возрастают потери аминов в результате уноса с газом.

Вспенивание возникает, как правило, в абсорберах. Но бывают случаи, когда начавшееся вспенивание раствора переносится в десорбер. Вспенивание чаще возникает в аппаратах с высокими нагрузками по газу и раствору. Признаками вспенивания являются увеличение объема пены на контактных тарелках, резкое увеличение перепада давления в аппарате, появление значительного уровня жидкости в сепараторах очищенного (абсорбер) и кислого (десорбер) газов.

Основная причина вспенивания – это примеси, поступающие вместе с сырым газом и попадающие в абсорбент (жидкие углеводороды, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы коррозии, различные

ПАВ, смолистые вещества и др.). Пенообразователями являются также смазочные масла, продукты коррозии и деградации амина. Все эти продукты накапливаются, и при определенной их концентрации начинается вспенивание раствора.

Для предотвращения пенообразования обычно перед входом регенерированного поглотителя в абсорбер он подвергается сепарации от механических примесей и фильтруется.

Для полного решения этой проблемы необходима реализация следующих основных мероприятий:

1. Сведение к минимуму содержания в поступающем на очистку газе примесей, вызывающих или способствующих вспениванию.

2. Подача регенерированного амина при температуре на 2-5 °С выше температуры уходящего из абсорбера газа для предупреждения конденсации углеводородов.

3. Периодическая промывка и очистка аппаратов от шлама.

4. Наиболее эффективное средство - вывод примесей из системы путем непрерывной фильтрации раствора амина. На фильтрацию направляют часть циркулирующего раствора. Как правило, фильтрации подвергается регенерированный раствор амина.

Вначале раствор прокачивается через фильтр для вывода из раствора механических частиц. Отфильтрованный от механических примесей раствор подается в абсорбер с активированным углем для улавливания углеводородов, продуктов деградации амина и других примесей. После угольного фильтра устанавливается фильтр для улавливания частиц угля, уносимых раствором из адсорбера. Рекомендуется на угольный фильтр подавать 5-20% раствора, а на механический - максимальное количество, вплоть до 100%.

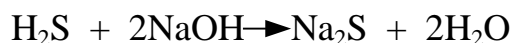
При фильтрации через уголь рекомендуется поддерживать скорость раствора около 10 л/(мин·м²), хотя в ряде случаев скорость может достигать 20-60 л/(мин·м²). Высота фильтрующего слоя в одном адсорбере составляет 3-4 м. По практическим данным для нормального ведения технологического процесса содержание примесей в растворе не должно превышать 2 г/л.

5. Эффективное средство против вспенивания - применение антивспенивателей (пеногасителей). В качестве антипенных добавок используются различные силиконовые композиции, высококипящие спирты и другие вещества при массовой доле их в растворе 0,001-0,01%.

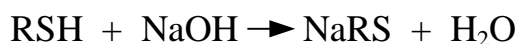
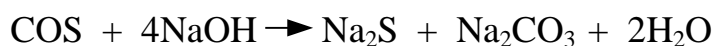
Пеногасители используют в виде растворов в амине или других растворителях и подают в систему либо постоянно небольшими порциями, либо осуществляют кратковременную подачу их в момент вспенивания раствора. Второй путь является более предпочтительным, так как чрезмерное количество антивспенивателя может привести к обратному явлению - к стабилизации пены.

Этаноламиновая очистка не позволяет очистить газ до содержания сероводорода меньше 0,5%.

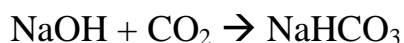
Поэтому для достижения требуемой степени очистки после этаноламиновой очистки обычно проводится *горячая щелочная очистка* при температуре 50—80°C и давлении до 2 МПа:



Горячая щелочная очистка позволяет удалять из очищаемых газов не только сероводород, но и другие сернистые соединения, например:



Одновременно щелочь хорошо поглощает и диоксид углерода:



Остаточное содержание серы в очищенном газе составляет до 0,5 мг/м³. Щелочь подвергается регенерации паром при 100-110°C.

Основные преимущества процесса – непрерывность при высокой степени очистки (остаточное содержание серы в очищенном газе составляет не более 0,5 мг/м³).

Однако при щелочной очистке процесс необратим – щелочь связывает серосодержащие примеси в нерегенерируемые соединения. Это приводит к расходу щелочи, образованию шлама в виде Na₂S и потере сероводорода для дальнейшей переработки. Поэтому процесс является неэкономичным. Еще одним недостатком процесса является плохая очистка газа от дисульфидов и тиофенов.

В качестве хемосорбентов для очистки от кислых компонентов, кроме МЭА, широко применяются и другие амины.

Селективными абсорбентами для сероводорода служат также диэтаноламин (ДЭА), метилдиэтаноламин (МДЭА), дигликольамин (ДГА) и диизопропаноламин (ДИПА). Первые три абсорбента более устойчивы к действию COS, CS₂ и CO₂, меньше подвергаются уносу. Недостатками являются меньшая химическая активность и поглощающая способность. ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа и, несмотря на высокую стоимость, получил широкое распространение за рубежом для очистки газов от сероводорода.

Характеристики применяемых хемосорбентов приведены в табл.11.

ДЭА-процесс очистки газов стал широко использоваться в последние годы, поскольку он лишен недостатков, присущих МЭА. В частности, этот процесс используется для очистки газов, содержащих COS и CS₂, так как образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных температурах с выделением H₂S и CO₂.

Существует две разновидности ДЭА-процесса - обычный ДЭА-процесс (концентрация ДЭА в растворе 20-25%, поглощательная способность 0,6 - 0,8 моль/моль) и ДЭА - SNPA-процесс (концентрация

ДЭА в растворе 25 - 35%, поглотительная способность 1,0 - 1,3 моль/моль). Первый обычно используют при парциальном давлении кислого газа в сыром углеводородном газе порядка 0,2 МПа и выше, второй - при парциальном давлении выше 0,4 МПа.

Обладая неоспоримыми преимуществами перед МЭА-процессом, ДЭА-процессы тем не менее не лишены ряда существенных недостатков, к числу которых следует отнести:

- высокую стоимость ДЭА;
- меньшую поглотительную способность, чем у МЭА (так как молярная масса ДЭА в 1,7 раза больше, чем у МЭА);
- для одинаковой с МЭА степени очистки требуются более высокие скорости циркуляции растворителя.

Наиболее важными преимуществами ДЭА-очистки по сравнению с очисткой МЭА являются следующие:

- обеспечение тонкой очистки газов в присутствии COS, CS₂ и тяжелых углеводородов,
- более легкая регенерация абсорбента, благодаря меньшей прочности образующихся при хемосорбции соединений,

Таблица 11

Структура и некоторые свойства аминов (хемосорбентов)

Соединение	Структурная формула	Молекулярная масса	Свойства				
			Плотность ρ_4^{20}	Температура, °С		Давление насыщенного пара при 20 °С, Па	Вязкость, 10^{-3} Па · с
				кипения при 0,1 МПа	застывания		
Моноэтаноламин (МЭА)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	61,1	1,018	171	10,5	48	24,1 (20 °С)
Дигликольамин (ДГА)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1,055	221	-9,5	1,3	26 (24 °С)
Диэтаноламин (ДЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1,092	Расп.	28	1,3	380 (30°С)
Диизопропаноламин (ДИПА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	133,2	0,989	249	42	< 1,3	198 (45 °С)
Триэтаноламин (ТЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	149,2	1,1258	360	21,2	< 1,3	1013 (45 °С)
Метилдиэтаноламин (МДЭА)	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	119,2	1,030	231	-2,1	< 1,3	101 (20 °С)

меньшие потери при испарении с кислым газом в десорбере, так как ДЭА имеет более низкое парциальное давление насыщенных паров,

-меньшая вспениваемость при очистке газа с повышенным содержанием тяжелых углеводородов, так как абсорбция проводится при температурах на 10-20°C выше, чем в МЭА-процессе.

В усовершенствованном французской фирмой SNPA ДЭА-способе очистки существенно увеличена массовая доля ДЭА в поглотительном растворе – до 40% и степень насыщения амина кислыми газами – до 1,1 моль/моль. Этот усовершенствованный способ в настоящее время широко и успешно применяется при очистке сернистых газов.

Одна из крупнейших установок очистки газа ДЭА-SNPA-процессом мощностью по газу 2,7 млрд м³/год, содержащему 19% H₂S (после очистки содержание H₂S в газе составляет 5,7 мг/м³), построена на месторождении Вайтни-Каньон (США).

ДГА-процесс использует в качестве поглотителя 60-75%-е водные растворы дигликолямина HOCH₂CH₂OCH₂CH₂NH₂. Такая высокая концентрация амина в растворе позволяет снизить количество циркулирующего поглотителя и соответственно уменьшить энергозатраты и габариты оборудования.

Процесс обеспечивает глубокую очистку от H₂S и CO₂, а также от COS, CS₂ и меркаптанов. Раствор ДГА в очень малой степени растворяет углеводороды. Регенерацию насыщенного примесями раствора ДГА проводят обычно под вакуумом (10-20 КПа) с тем, чтобы обеспечить температуру регенерации не выше 170 °C. Этот процесс в последние годы находит все более широкое применение и известен под названием «Эконамин». Недостатком ДГА является его высокая стоимость и сравнительно большие потери при эксплуатации.

В МДЭА / ДЭА-процессе используется смесь диэтаноламина (ДЭА) с метилдиэтаноламином (МДЭА) при содержании ДЭА в смеси 30-50%. Применение смешанного абсорбента позволяет в 1,5-2 раза снизить удельное орошение по сравнению с чистым раствором ДЭА, что значительно улучшает технико-экономические показатели процесса. Этим же целям отвечает использование в процессе менее коррозионно-активного МДЭА. Этот способ успешно применяется на Оренбургском ГПЗ.

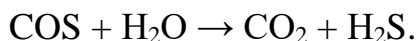
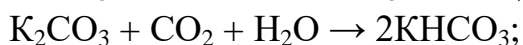
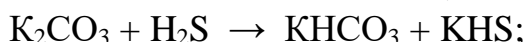
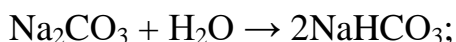
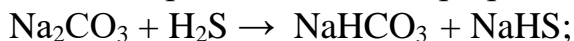
ДИПА-процесс в качестве хемосорбента предусматривает использование водного раствора, содержащего до 40% диизопропаноламина (ДИПА). Применение ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от H₂S (до 1.5 мг/куб м) и CO₂ (до 0,01%) при низкой растворимости в нем углеводородов. При этом извлекается до 50% COS и RSR. ДИПА легко регенерируется, потери его при регенерации вдвое ниже, чем у МЭА, расход пара при этом ниже, он не корродирует аппаратуру.

Существенный недостаток ДИПА – высокая стоимость, тем не менее этот способ широко применяется за рубежом.

Процессы очистки растворами солей щелочных металлов

Эти процессы основаны на хемосорбционной активности водных растворов карбонатов натрия и калия по отношению к основным серосодержащим соединениям газа (кроме меркаптанов). Процесс совершенствуют путем добавок к поглотителю различных активирующих добавок, повышающих его поглотительную способность и снижающих его коррозионную активность и пенообразование.

При контакте этих растворов с сернистыми соединениями газа образуются соединения, легко разлагающиеся при регенерации:



Принципиальная технологическая схема этих процессов аналогична схеме очистки аминами, но несколько отличается режимными показателями (выше температура сорбции - 90-120 °С).

Наиболее распространен поташ-процесс, где в качестве поглотителя используют 25 - 35%-й раствор K_2CO_3 , очищающий газ от H_2S , CO_2 , COS и CS_2 . Сорбция проводится при температуре 110 - 115°С и давлении 2-8 МПа. Регенерацию насыщенного раствора осуществляют практически при тех же температурах (115 - 120°С), но при пониженном давлении, близком к атмосферному (или даже под вакуумом).

Процесс очистки горячим поташом применяют для газов с высоким содержанием CO_2 и общей концентрацией кислых газов выше 5-8%.

К недостаткам процесса можно отнести: трудность удаления меркаптанов, коррозию оборудования и необходимость иметь низкое соотношение количеств сероводорода и диоксида углерода в исходном газе.

Процессы очистки газов физической абсорбцией

В последние годы получили развитие методы очистки, основанные на использовании физической абсорбции сероводорода. Процессы физической абсорбции основаны на растворении компонента газа в жидкости, определяемом законом Генри (объем поглощаемого компонента пропорционален его парциальному давлению). Количество растворяющегося компонента тем больше, чем выше его парциальное давление и коэффициент растворимости, увеличивающийся с понижением температуры

В качестве абсорбентов используют моно-, ди- и триэтиленгликоли, их диметилвые эфиры, сульфолан (тетрагидротиофендиоксид), *N*-метилпирролидон, трибутилфосфат, пропиленкарбонат и др. Перечень и характеристика наиболее распространенных абсорбентов, используемых в

процессах очистки газов физической абсорбцией, приведены в табл. 12.

Достоинством этих методов являются более низкие энергозатраты на регенерацию поглотителей.

Различными фирмами разработаны промышленные процессы очистки газа с использованием этих растворителей, рассчитанные на различные параметры как исходного газа (содержание и состав вредных примесей, количество выносимого конденсата и др.), так и очищенного газа (требования по глубине очистки, селективность по компонентам вредных примесей и др.).

Таблица 12

Характеристики некоторых физических абсорбентов

Абсорбент	Формула	Молекулярная масса	Плотность ρ^{20}_4	Температура кипения, °C
Этиленгликоль	$C_6H_6O_2$	62	1,116	197
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	$C_4H_{10}O_3$	106	1,118	245
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	$C_6H_{14}O_4$	150	1,126	287
Сульфолан (тетрагидротиофендиоксид)	$C_4H_{12}O_2$	124	1,260	286
N- метилпирролидон (N-МП)	$C_5H_{11}N$	85	1,030	206
Трибутилфосфат (ТБФ)	$(C_4H_9O)_3PO$	266	0,970	289

Рассмотрим некоторые из этих процессов.

Очистка гликолями (ДЭГ, ТЭГ) применяется обычно на промыслах в тех случаях, когда газ содержит большое количество H_2S и CO_2 и не нужно очищать газ от этих примесей до требований отраслевого стандарта (ОСТ 51.40-83). Его используют для нужд самого промысла (закачка в пласт для поддержания пластового давления, применение в качестве топливного газа). Применение гликолей упрощает технологию очистки, поскольку для очистки и осушки газа от паров воды используется один абсорбент. Кроме того, основное количество абсорбированных компонентов выделяется из насыщенного абсорбента простой дегазацией, без затрат тепла. Наибольшее распространение в таких процессах очистки получил ДЭГ, растворяющая способность которого по сероводороду и диоксиду углерода характеризуется зависимостями, показанными на

рис.20. Видно, что при атмосферном давлении количества растворяемых H_2S и CO_2 близки и очень малы (3-8 мг/м³), а с повышением давления они резко возрастают до 80-100 мг/м³ по H_2S (при 1,2 МПа) и 10 -15 мг/м³ по CO_2 (при 2,0 МПа). Это свидетельствует о том, что степени очистки сырого газа от H_2S и CO_2 гликолями будут существенно различаться.

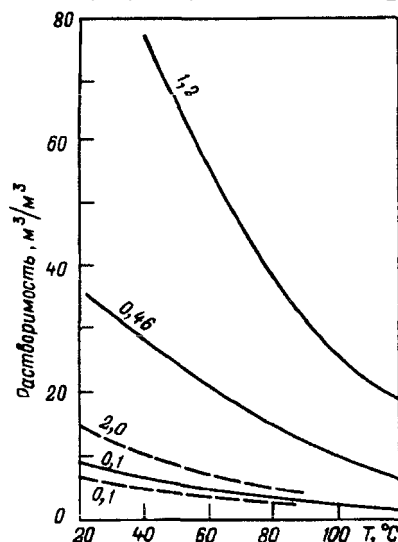


Рис. 20. Растворимость сероводорода (сплошные линии) и диоксида углерода в ДЭГ в зависимости от температуры (цифры на кривых -давление в МПа)

Принципиальная схема очистки газа диэтиленгликолем показана на рис.21. Основной поток газа с температурой до 40°C направляется в абсорбер 2 (давление 7-8 МПа), где он осушается от влаги. Другая часть сырого газа поступает в колонну 1 (давление на 0,2-0,3 МПа выше, чем в абсорбере) для глубокой очистки от H_2S абсорбцией регенерированным

высококонцентрированным раствором ДЭГ, который после насыщения направляется как осушающий агент в абсорбер 2.

Осушенный газ с верха абсорбера 2 используется как топочное топливо, а насыщенный ДЭГ через дегазаторы 4 направляется в отдувочную колонну 3 (давление в ней также на 0,2 МПа выше, чем в абсорбере 2). Очищенный от H_2S газ III сверху колонны частью выводится как топливо или для других технологических нужд, а другая часть, нагретая до 120°C, подается в низ колонны 3 как отдувочный газ, который "отдувает" от раствора ДЭГ сероводород и с концентрацией его в отдувочном газе до 7% последний направляется в смеси с сырым газом в абсорбер 2.

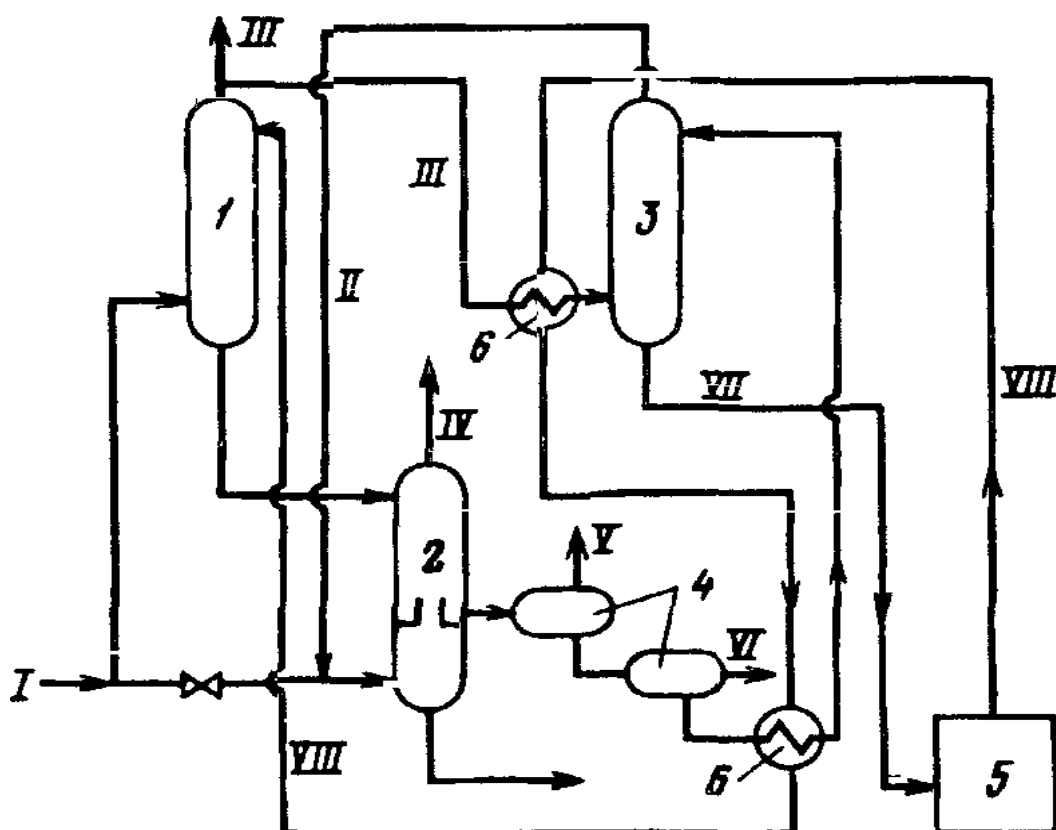


Рис. 21. Принципиальная схема очистки и осушки газа раствором ДЭГ:

1 - абсорбер очистки от сероводорода; 2 - абсорбер осушки; 3 - колонна отдувки; 4 - дегазаторы; 5 - блок регенерации ДЭГ; 6 - теплообменник; I, II и III - исходный, отдувочный и очищенный от сероводорода газы; IV - осушенный газ, V - газ дегазации; VI - жидкие углеводороды; VII - раствор ДЭГ, насыщенный сероводородом и водой, VIII - регенерированный раствор ДЭГ

Из дегазаторов выводят десорбированный газ V и жидкие углеводороды VI, поглощенные в абсорбере потоком абсорбента.

Процесс "Пуризол". В качестве абсорбента использует *N*-метилпирролидон (*N*-МП) - тяжелый малотоксичный растворитель, смешивающийся с водой в любых соотношениях.

В *N*-МП хорошо растворяются сероводород и меркаптаны, а также диоксид углерода (при достаточно высоких парциальных давлениях). Растворимость H_2S в *N*-МП в 10-12 раз больше, чем CO_2 и поэтому процесс можно использовать для селективного извлечения H_2S .

Схема процесса "Пуризол" может быть одно- и двухступенчатой. Первая применяется в случаях, когда содержание CO_2 в газе мало или существенно меньше, чем содержание H_2S . Двухступенчатая схема используется для очистки газов с большим содержанием CO_2 (равным или выше, чем содержание H_2S); на первой ступени в этом случае удаляется H_2S , а на второй – CO_2 .

Регенерация поглощенных раствором *N*-МП примесей производится при пониженном (близком к атмосферному) давлении и температуре от 100 до 120 °С.

Поскольку в режиме абсорбции (при высоком давлении) в растворе N-МП, кроме вредных примесей, растворяются углеводороды, то абсорбент до регенерации проходит ступень выветривания (отдува) из него углеводородов, а отдувочный газ возвращается в поток сырого газа перед абсорбером.

В Процессе "Селексол" используют в качестве абсорбента диметиловый эфир полиэтиленгликоля (фирменное название "селексол") - комплексное вещество, хорошо поглощающее все сернистые соединения, диоксид углерода и водяные пары. Основные показатели качества селексола следующие:

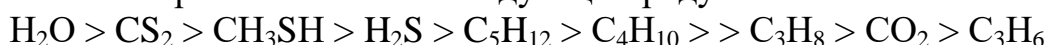
- плотность - 1031 кг/м³;
- средняя молекулярная масса - 280;
- вязкость при 25 °С - 0,0058 Па·с;
- температура застывания - 23 - 29 °С;
- давление насыщенных паров при температуре 25 °С – $P < 1,3$ Па.

Селексол для абсорбции используют в концентрированном виде [содержание воды от 0 до 5%(масс.)].

К существенным преимуществам селексола, выгодно отличающим его от других абсорбентов, можно отнести следующие:

- стабильность абсорбционной способности (до 10 лет);
- хорошая биологическая разлагаемость;
- нетоксичность и очень малая коррозионная активность;
- небольшая теплота абсорбции (не требуется промежуточное охлаждение в абсорбере);
- высокая гигроскопичность и возможность достижения низкой точки росы газа в одну ступень;
- низкая склонность к вспениванию и малое давление насыщенных паров.

По снижению поглотительной способности селексола различные компоненты газа располагаются в следующем ряду:



В этом ряду CO_2 стоит почти в конце ряда. Поэтому когда требуется глубокая очистка газа от серосодержащих соединений и не требуется отделение основной массы CO_2 , процесс "Селексол" позволяет выделить из углеводородного газа кислый газ, богатый сероводородом, что значительно улучшает показатели последующего процесса получения серы из этого газа. По этой же причине процесс "Селексол" часто используют для очистки от H_2S предназначенного для закачки в пласт, газа, когда не требуется удалять его инертные компоненты.

Этот процесс внедрен на месторождении газа в Дюсте, ФРГ.

В заключение следует отметить, что процесс "Селексол" обладает высокой избирательностью по сероводороду, растворимость которого в поглотителе в 9 - 10 раз выше, чем углекислого газа, и поэтому его использование позволяет достичь глубокой очистки газа от

серосодержащих компонентов. По основным экономическим показателям этот процесс превосходит другие.

Абсорбция комбинированными поглотителями

Для выделения сероводорода можно использовать смеси алканаминов с физическими абсорбентами (метанолом, бензиловым спиртом, сульфоланом). Таким образом один из компонентов, например сульфолан, осуществляет физическую абсорбцию, а другой— алканамины— хемосорбцию (Сульфинол — процесс).

Процесс "Сульфинол" разработан в начале 1960-х гг. фирмой "Шелл Ойл Компани" и нашел широкое применение, благодаря своим преимуществам (к концу 1980-х гг. в мире действовало более 150 установок).

В процессе используют комплексный поглотитель, состоящий из 60 - 65% сульфолана, являющегося физическим абсорбентом кислых компонентов газа, 28 - 32% диизопропаноламина (ДИПА, хемосорбент) и около 6% воды, добавляемой в качестве депрессатора, снижающего на 10 - 12°C температуру застывания смеси.

Наличие в составе поглотителя компонента, физически растворяющего вредные примеси (сульфолан), и хемосорбента (ДИПА) позволяет придать процессу универсальность по составу исходного газа, т.е. глубина очистки при использовании такого поглотителя мало зависит от начальной концентрации примесей. При высоком содержании сероводорода значительная часть его (за счет высокого парциального давления) растворяется сульфоланом, а остаточные небольшие его количества (при малых парциальных давлениях) хемосорбирует ДИПА.

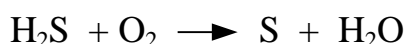
Поглотительная ёмкость такого смешанного абсорбента составляет от 30 до 120 мг/м³ в зависимости от состава исходного газа и условий процесса (для сравнения, при использовании МЭА - 25 - 30 мг/м³). Более высокая поглотительная способность абсорбента в процессе "Сульфинол" обуславливает меньшую кратность его циркуляции и меньшие габариты аппаратов. Значительно ниже (на 30 -80%) также энергозатраты на регенерацию абсорбента, поскольку десорбция основного количества растворенных в сульфолане компонентов осуществляется при снижении давления в десорбере.

Еще одним несомненным преимуществом процесса "Сульфинол" является то, что смесь сульфолана с ДИПА очищает газ как от H₂S и CO₂, так и достаточно глубоко от других серосодержащих соединений (COS, CS₂ и тиолы).

Принципиальная схема очистки газа от кислых компонентов в процессе «Сульфинол» приведена на рис.22.

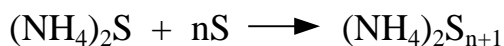
сероводорода и других сернистых соединений на цеолитах происходит также глубокая осушка газа. Цеолиты обладают высокой адсорбционной ёмкостью и селективностью по сероводороду. Для очистки больших количеств газа (до 200000 м³/ч) с низким содержанием сероводорода в качестве адсорбентов используют также активные угли. При этом степень извлечения сероводорода может достигать 99,5%. Сорбционные свойства углей могут быть повышены введением в их состав оксидов некоторых металлов: меди, железа, никеля, марганца, кобальта.

Очистка газа на активированном угле является наиболее распространенным методом. Сущность способа: серосодержащий газ смешивают с 3-4% воздуха и пропускают через фильтр, заполненный активированным углем. Сероводород окисляется на фильтре по реакции:



Температура реакции 40°C, она ускоряется в присутствии аммиака

Роль активированного угля двояка: он является катализатором окисления сероводорода и адсорбентом серы, образующейся в процессе окисления. Во время регенерации фильтра его обрабатывают раствором сернистого аммония, который растворяет серу с образованием многосернистого аммония:



Насыщенный раствор многосернистого аммония поступает в кипятильник, где разлагается на NH₃, H₂S и S при температуре 130°C:



Элементарная сера является товарным продуктом хорошего качества (99%-ной чистоты). Длительность работы угля до регенерации – 1-3 недели, а общий срок службы – около двух лет. Для регенерации угля может применяться продувка фильтра потоком горячего (300-330°C) регенерированного газа.

Степень очистки газа от сероводорода достигает 99%. Недостатки – цикличность процесса и сложность технологической схемы, трудности утилизации образующегося аммиака и сероводорода (в цикле регенерации), зауглероживание катализатора-адсорбента.

Возможна очистка газа от сероводорода на активированном угле в кипящем слое. В процессе используются активированные угли с основными центрами типа СКТ-3, СКТ-26, АГ-3. Метод целесообразно использовать при обработке больших объемов газа (до 200 000 м³/ч.) с низким содержанием сероводорода.

Очистка с помощью синтетических цеолитов

Молекулярные сита (цеолиты) – это синтетические или природные кристаллические алюмосиликаты, в каркасе которых кремний и алюминий находятся в тетраэдрической конфигурации, содержащие щелочные металлы. В промышленности применяют, в основном, синтетические

цеолиты. По строению цеолиты представляют систему регулярных каналов и сообщающихся плоскостей с размером пор от 0,3 до 1,0 нм в зависимости от типа цеолита. В ходе адсорбции примеси, присутствующие в газе, диффундируют через поры и поверхности внутренних плоскостей. В промышленности применяются цеолиты, сформованные в виде таблеток или шариков размером около 3 мм.

По сравнению с другими адсорбентами молекулярные сита имеют большую поглотительную способность, менее подвержены загрязнению и закоксовыванию и, благодаря наличию пор регулируемого размера, обладают уникальной селективностью в адсорбции, зависящей от размеров молекул. Их использование позволяет снизить удельный объем адсорбента, работать при более низком перепаде давлений в слое адсорбента, исключить потери газа из-за адсорбции ряда его компонентов, обеспечить более длительную и надежную работу установки.

Для проведения очистки используются цеолиты типа СаА. При этом происходит одновременно и осушка газа. Процесс идет под давлением 1,7-5 МПа. Остаточное содержание сероводорода 1 мг/м^3 . При наличии в системе сероводорода, паров воды и диоксида углерода вначале адсорбируется вода и сероводород, и только после них – диоксид углерода.

Процесс очистки природного газа на цеолитах, как всякий адсорбционный процесс, является циклическим. После появления за слоем цеолита сернистых соединений в количестве, определяемом требованиями потребителя к очищенному газу, сорбент подвергают регенерации. Очистку от сернистых соединений в этот период проводят в другом адсорбере с регенерированным и охлажденным слоем цеолита.

Регенерацию цеолитов осуществляют путем продувки очищенным газом, нагретым до температуры 300-350° С.

Температурный режим регенерации выбирается по наиболее трудно десорбируемому компоненту. Таким компонентом являются пары воды, сорбируемые легче сернистых соединений и требующие применения более высоких температур на стадии регенерации. Удаление остаточной воды на стадии регенерации является непременным условием для последующего проведения процесса очистки на этом же слое без снижения адсорбционной емкости. Проведение регенерации противотоком также позволяет уменьшить воздействие остаточной воды.

К недостаткам процесса следует отнести: значительный расход газа на регенерацию адсорбента (до 10% объема обрабатываемого газа), причем газы регенерации обычно сжигаются, что приводит к безвозвратным потерям газа и серы и загрязнению атмосферы. Таким образом, очистка на цеолитах целесообразна только на крупных ГПЗ, где возможна утилизация газов регенерации. В последнее время предложена регенерация цеолитных адсорбентов методом экстракции углеродистых отложений органическими растворителями: метанолом, уксусным ангидридом, дихлорэтаном, бензолом, н-гексаном и широкой фракцией легких углеводородов (ШФЛУ) $\text{C}_3\text{-C}_5$.

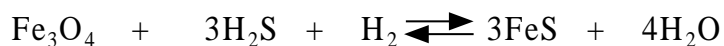
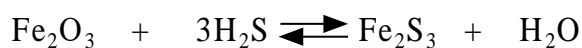
Химическая адсорбция

Хемосорбционная очистка газов от сероводорода начала использоваться с середины 19-го века для очистки светильного газа в Англии. Это был первый в мире хемосорбционный процесс технологической очистки газов. В этом процессе в качестве хемосорбента использовалась поглотительная масса на основе природного сырья — болотной руды, содержащей гидроксид железа. В течение долгого времени этот способ оставался, практически, единственным процессом очистки горючих газов от сероводорода, и получил широкое распространение в мировой практике. Способ непрерывно совершенствовался как по составу и методам приготовления хемосорбента, так и по аппаратному оформлению.

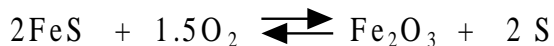
Однако по мере увеличения объемов перерабатываемых газов и вовлечения в переработку газов с высоким содержанием сероводорода, этот процесс был практически вытеснен из промышленности жидкостными циклическими и окислительными методами очистки газов. В последние годы для очистки природного газа с низким содержанием сероводорода широкое распространение получили адсорбционные процессы с использованием синтетических цеолитов.

Наряду с традиционными адсорбентами в последние годы разрабатывают поглотители на основе оксидов молибдена, теллура, марганца и карбонатов щелочных металлов, которые осуществляют не только физическую адсорбцию, но и хемосорбцию.

Оксиды цинка, железа, меди относятся к наиболее распространенным твердым хемосорбентам. При использовании оксидов железа (наиболее старый способ) протекают реакции:

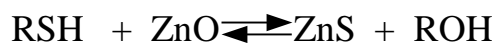


Регенерация сорбента проводится воздухом по реакциям:



В зависимости от количества подаваемого на регенерацию воздуха можно получать как элементарную серу, так и оксиды серы. Метод характеризуется дешевизной, возможностью регенерации хемосорбента, но существенным его недостатком является низкая степень очистки от сероводорода (до 10 мг/м³) и невозможность использования образующейся серы.

При очистке с помощью оксидов цинка протекают реакции не только с сероводородом, но и с другими сернистыми соединениями:



Температура процесса 350-400 °С, а сероемкость сорбента достигает 30%. Остаточное содержание серы в газе до 1мг/м³. Процесс достаточно универсальный, широко используется в промышленности, однако при этом сам хемосорбент не подлежит регенерации. При очистке с помощью оксидов меди процесс протекает с большой скоростью, но хемосорбент также не подлежит регенерации.

Широкое распространение получила хемосорбционно-каталитическая система. На первой стадии проводят каталитическое гидрирование сероорганических соединений до углеводородов и сероводорода, а далее—хемосорбцию сероводорода поглотителями (оксидами цинка, железа или меди). В России разработан низкотемпературный хемосорбент ГИАП-10-2 на основе оксида цинка с активирующей добавкой оксида меди.

Близкий к этому — *железо-содовый метод*. Основан на использовании в качестве поглотительного раствора взвеси гидроксида двух- и трехвалентного железа



Регенерацию поглотительного раствора осуществляют пропуском через него воздуха. При этом около 70% сероводорода переводится в элементную серу, а 30% — окисляется до тиосульфата натрия.

В заключение следует отметить, что основным достоинством всех процессов очистки природного газа от сероводорода твердыми сорбентами является простота аппаратного оформления и легкость проведения технологического процесса собственно очистки газа, особенно, в случае использования дешевых нерегенерируемых сорбентов на основе оксида железа.

Общим недостатком таких процессов является низкая линейная скорость газов в аппаратах газоочистки (на порядок ниже, чем при абсорбционных процессах). То есть для очистки газов твердыми сорбентами требуются газоочистные аппараты с площадью сечения в 10 раз большей, чем при абсорбционной очистке.

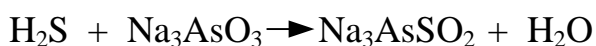
Очистка газа окислительными абсорбционными методами

В дополнение к твердым хемосорбентам, которые участвуют в процессах окисления сероорганических соединений с целью их удаления

из углеводородных газов, нашли применение методы каталитического окисления, протекающие в растворе. Сущность окислительных абсорбционных методов заключается в поглощении сероводорода раствором какого-либо окислителя с образованием элементарной серы и последующей регенерации раствора воздухом.

Мышьяково-содовый метод (метод Джаммарко—Ветрокка).

Это один из первых промышленных процессов, который, из-за ядовитости рабочего раствора и низких экономических показателей находит в настоящее время весьма ограниченное применение. Очистку от сероводорода по этому методу осуществляют с помощью слабощелочных растворов трех- и пятивалентного мышьяка:



Поглощение проходит при атмосферном давлении и температуре 20—40°C. Этот метод обеспечивает высокую степень очистки газов от H_2S . Недостаток—использование токсичных реагентов. Схема установки очистки газов мышьяково-содовым методом представлена на рис. 23.

Сорбент может представлять собой водно-щелочной раствор другого катализатора, в качестве которого, например, используют комплексное соединение хлорида железа с динатриевой солью этилендиамина тетрауксусной кислоты (Трилон Б).

Щелочно-гидрохиноновый метод. Применяют для очистки больших объемов газа (до 1 млн м³/ч) при сравнительно невысокой начальной концентрации сероводорода (1—1,5 г/м³). Метод разработан в 60-х годах в НИИОГАЗ и получил распространение на большинстве отечественных заводов химических волокон. Он основан на поглощении сероводорода водными щелочными растворами гидрохинона. При этом протекает окислительно-восстановительная реакция — сероводород окисляется до серы, хинон — восстанавливается до гидрохинона. Регенерацию хинона проводят окислением гидрохинона кислородом воздуха параллельно с поглощением сероводорода в одном аппарате, а более полную его регенерацию в регенераторах путем барботирования сжатого воздуха через поглотительный раствор. Хинон играет роль переносчика кислорода. При этом он переходит из активной окисленной (хинон) формы в восстановленную пассивную (гидрохинон).

Каталитическое окисление молекулярным кислородом. Для селективной очистки от сероводорода малосернистых газов в мировой практике широко применяют жидкофазные окислительные процессы с использованием в качестве окислителя молекулярного кислорода. В нашей стране эти процессы не получили распространения из-за отсутствия промышленного производства необходимых катализаторов — комплексов металлов.

Наибольшее распространение среди промышленных методов

получил процесс «Стретфорд», а также процессы с использованием хелатных комплексов железа. В процессе используют абсорбционный раствор, содержащий такие компоненты, как ванадат натрия, динатриевая соль антрахинондисульфокислоты (АДА), карбонат натрия. За рубежом по этой технологии работает более 80 установок. Химизм процесса заключается в абсорбции сероводорода щелочным раствором, последующем окислении сульфид ионов в серу, регенерации раствора окислением. АДА в составе раствора выполняет функцию катализатора окисления ионов ванадия на стадии регенерации. *Модифицированный вариант процесса*, известный под названием «Сульфолин» (разработан фирмой «Линде», ФРГ) или P-S процесс, предлагает использование в качестве катализатора не АДА, а комплексные соединения железа. В состав раствора дополнительно вводят соединения бора. Функция последних – в предотвращении образовании сульфидных соединений ванадия за счет образования смешанного комплекса «Ванадий-бор». В этом случае окисление поглощенного сероводорода в серу происходит селективно без образования её кислородных соединений. Первая установка, работающая по технологии «Сульфолин», построена в 1985 году. Процессы «Стретфорд» и «Сульфолин» применяют, как правило, при невысоких парциальных давлениях CO_2 (до 50 МПа), так как конкурентная абсорбция CO_2 уменьшает поглощательную способность раствора по сероводороду, снижает pH среды раствора и ухудшает очистку газа. К недостаткам процесса следует также отнести токсичность соединений ванадия

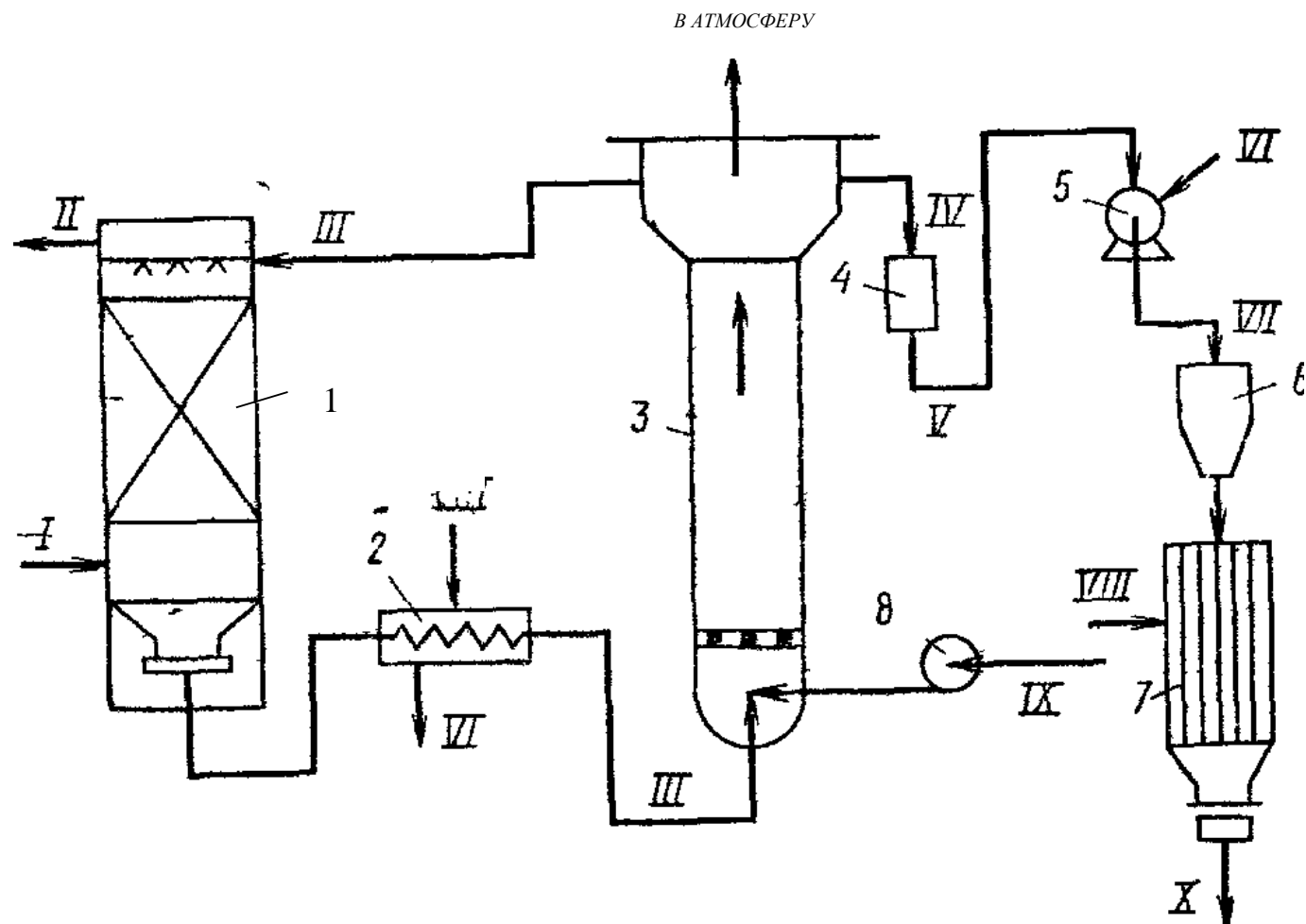


Рис.23. Схема установки мышьяково-содовой очистки газов

1—скруббер, 2 - нагреватель насыщенного раствора, 3—регенератор, 4—пеносборник, 5 — вакуум-фильтр 6 — бункер, 7—аппарат для плавления серы, 8—воздуходувка, I—газ на очистку; II—очищенный газ III—раствор, IV—пена, V—серная суспензия, V—вода, VII—серная паста (40% воды), VIII—пар, X1—воздух, X—сера.

Процессы с использованием хелатных комплексов железа отличаются от остальных методов тем, что образование серы происходит на стадии абсорбции сероводорода из газа, поэтому в растворе образуется минимальное количество кислородных соединений серы. Процесс селективен по отношению к H_2S в присутствии CO_2 . Для предотвращения выпадения гидроксида железа в щелочной среде в раствор добавляют этилендиаминтетраацетат натрия (ЭДТА).

Метод основан на окислительно-восстановительных превращениях комплексных ионов двух- и трехвалентного железа под действием сероводорода и кислорода воздуха. За рубежом по этому методу работает более 20 установок. Различные технологии этого процесса разработаны в Австрии (процесс «Сульфинт»), в США (процесс «Ло-Кэт»), в Нидерландах (процесс «Салферокс»), в России (ВНИИГАЗ).

Микробиологические методы

Эти методы очистки основаны на контактировании сероводородсодержащего газа с водным раствором соли железа с образованием серы и последующим окислением раствора кислородом воздуха в присутствии микроорганизмов.

Химизм процесса:



Окисление Fe^{2+} в присутствии бактерий происходит быстрее, чем без них. Процесс проводится при $\text{pH} = 2-2,2$ и температуре $25-30^\circ\text{C}$. Первая промышленная установка сооружена в Японии в 1984 году.

Разрабатывается разновидность биологического процесса очистки, основанного на прямом окислении сероводорода кислородом воздуха в присутствии микроорганизмов. В качестве носителя микроорганизмов применяют древесные опилки. Достоинствами биологических методов очистки газа являются гибкость технологии (не требуется жесткое регулирование условий очистки газа), отсутствие отходов, недостатком – невысокая производительность.

Метод фотохимического разложения сероводорода.

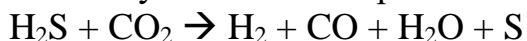
Метод разработан швейцарскими и итальянскими химиками. При фотохимическом разложении сероводорода в присутствии катализатора—суспензии сульфида кадмия и диоксида рутения—образуются водород и сера. Механизм этой реакции заключается в следующем. В сульфиде кадмия (соединение с полупроводниковыми свойствами) электроны под действием света начинают перемещаться, оставляя положительно заряженные дырки, и восстанавливают водород из водного раствора. Ион гидроксида разлагает молекулу сероводорода с образованием сульфид-иона, который окисляется до элементарной серы. Этот процесс можно использовать для очистки газов от сероводорода.

Очистка газов с помощью плазмы

В плазмотроне можно осуществить реакцию:



Расход электроэнергии 0,5 квт.ч/м³ H₂ (теоретически) и 1 квт.ч/м³ H₂ (на практике). В плазмотроне давление составляет 80 – 100 атм, а скорость потока газа 0,15 – 0,75 л/сек. Пилотная установка по разложению H₂S в плазме мощностью 50 квт, производительностью 50 м³ H₂S/час была пущена в Дрогобыче (Украина). В Оренбурге испытана установка 500 – 1000 м³ H₂S/час. Из «кислых» газов (смеси H₂S и CO₂ в соотношении 1:1) был получен в плазмотроне синтез газ (CO + H₂) и сера.



Мембранный метод очистки от кислых компонентов

Процесс мембранного разделения компонентов газов основан на их различной способности проходить через полупроницаемую перегородку, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны. Под давлением разделяемая газовая смесь подается в напорный канал, легкопроницающие компоненты проходят через мембрану, труднопроницающие – выводятся из разделительного аппарата. Для селективного выделения диоксида углерода и сероводорода из природного газа, содержащего, в основном, метан, используют полимерные мембраны. Применение таких мембран позволяет с высокой эффективностью очистить газ от кислых компонентов. Особенно эффективно применение мембранной технологии для очистки природного и нефтяного газа от CO₂. Для повышения эффективности можно увеличить число мембранных модулей. Предварительно необходимо провести осушку, сепарацию и очистку газовой смеси от механических примесей.

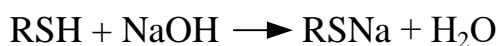
Очистка газов от меркаптанов

Рассмотренные процессы очистки природного газа позволяют довести в нем содержание сероводорода до 5-10 мг/м³, т. е. ниже, чем это требуют отраслевые стандарты на содержание сероводорода. Однако ряд этих процессов (в частности, использующих МЭА) не позволяет удалить или удаляет лишь в малой степени меркаптаны (метил-, этил- и пропилмеркаптаны). Их содержание в очищенном от сероводорода газе составляет до 1000 мг/м³ газа.

Для удаления меркаптанов из газа используют три типа процессов - абсорбционные, адсорбционные и каталитические.

Абсорбционные методы

Один из распространенных методов - хемосорбционное удаление меркаптанов из газа с помощью 10 - 15%-х водных растворов щелочей (NaOH или KOH):



Образующийся меркаптид натрия (RSNa) разлагается при нагревании раствора на щелочь и меркаптан, который выводят из системы. Одновременно с меркаптанами щелочь извлекает также диоксид углерода.

Щелочная очистка позволяет независимо от начальной концентрации глубоко очистить газ от меркаптанов (остаточное содержание до $0,1 \text{ мг/м}^3$), при этом обеспечиваются низкие энергозатраты благодаря малой кратности раствора щелочи к газу (порядка $0,0001 \text{ м}^3/\text{м}^3$ газа).

Широкое применение нашла щелочная очистка также для сжиженных углеводородных газов, суммарное содержание серы в которых (в виде H_2S , COS , CS_2 и меркаптанов) составляет 0,2 - 0,4% (мас.). Процесс имеет важные достоинства:

- низкие расходные коэффициенты по пару и электроэнергии,
- тонкая очистка газа от меркаптанов – до $0,5\text{-}1,0 \text{ мг/м}^3$ независимо от исходной их концентрации в газе.

Тем не менее такая очистка не лишена недостатков, главным из которых является проблема утилизации отходов (отработанной щелочи). Неэффективен такой процесс и для очистки от серооксида углерода, сульфидов и дисульфидов.

На Оренбургском ГПЗ процесс щелочной очистки используют для очистки от меркаптанов сжиженных газов – пропан-бутановой фракции, газовых конденсатов и для получения одорантов.

На рис. 24 представлена трехступенчатая схема очистки пропан-бутановой фракции (ПБФ) от меркаптанов 10%-ным раствором NaOH , действующая на Оренбургском ГПЗ.

Пропан-бутановая фракция подается в сепаратор очистки первой ступени, смешивается со щелочью в смесителе 12; в сепараторе происходит отделение ПБФ от щелочи. Последняя, циркулируя, вновь подается в смеситель 12. По мере отработки щелочь выводится на утилизацию и закачивается свежая щелочь.

Первая ступень предназначена для очистки ПБФ от H_2S , но часть легкокипящих, наиболее реакционноспособных меркаптанов, также вступает в реакцию. Реакция сероводорода со щелочью с образованием Na_2S является экзотермической, поэтому после первой ступени очистки ПБФ охлаждается в водяном холодильнике 13, смешивается со щелочью в смесителе 12 и подается на вторую ступень очистки в сепаратор 2, где производится основная очистка ПБФ. Насыщенная меркаптидами щелочь постоянно подается в регенератор 7, где происходит разложение меркаптидов на меркаптаны и свободную щелочь.

Регенерированная щелочь выводится снизу регенератора, охлаждается в рекуперативном теплообменнике 9, доохлаждается в водяном холодильнике 10 и подается в резервуар 11. В качестве носителя паров меркаптанов в регенератор 7 подается отдувочный газ (используется товарный газ).

Верхний продукт регенератора – товарный газ с парами меркаптанов – конденсируется в аппарате воздушного охлаждения (АВО)

5, сепарируется в сепараторе 6 и выводится в процесс Клауса на получение серы. Сконденсированная вода в качестве орошения подается на верх регенератора 7.

Очищенная от меркаптанов ПБФ используется для коммунально-бытового потребления. При этом содержание меркаптанов в очищенном продукте снижается до 0,013%. После второй ступени очистки ПБФ подается на третью ступень очистки в сепаратор 3, где происходит доочистка ПБФ от меркаптанов. Подпитка свежей щелочью происходит периодически по мере ее отработки. Очищенная от меркаптанов ПБФ подается в отстойник 4 для отмывки от щелочи. Отмывка производится водой, которая периодически заменяется. Очищенная ПБФ подается либо на блок осушки от влаги, либо на склад хранения.

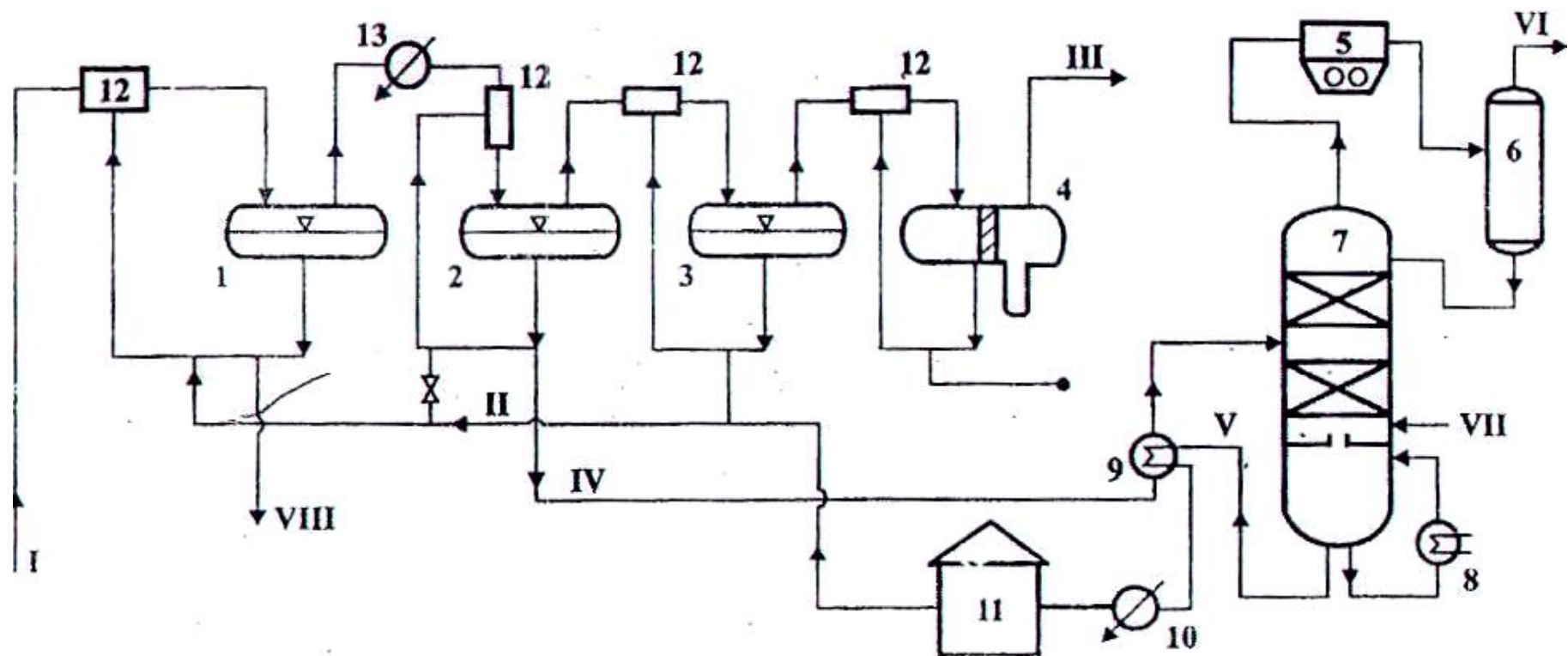


Рис.24. Схема очистки пропан-бутановой фракции (ПБФ) от меркаптанов:

I - ПБФ; II - свежий раствор; III - очищенная ПБФ; IV - насыщенная меркаптидами щелочь; V - регенерированная щелочь; VI - элюенты; VII - отдувочный газ; VIII - отработанная щелочь; 1 – 3 - сепараторы; 4 - отстойник; 5 - АВО; 6 - рефлюксная емкость; 7 - регенератор; 8 - кипятильник; 9 - теплообменник; 10, 13 - холодильники; 11 - резервуар; 12 - смеситель.

Адсорбционные методы

В тех случаях, когда требуется очень глубокая очистка природного газа (или ШФЛУ) от меркаптанов, особенно если газ направляют далее на низкотемпературную переработку, ведут адсорбционную очистку на активных углях или цеолитах.

Поглотительная способность цеолита NaX, например, при давлении 1 МПа составляет (в г на 100 г цеолита) по пентану 1,0, по этилмеркаптану 6,0 и по воде 11,0.

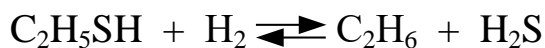
Адсорбцию ведут при повышенном давлении (до 5 МПа) и температуре 30 - 35 °С, а десорбцию - при температуре 300 °С. В качестве десорбента используют азот или нагретый до 300 °С природный газ.

К недостаткам адсорбционных методов очистки следует отнести их высокую чувствительность к способу переработки газа на предыдущих стадиях, а также большие объемы отработанного газа, получаемого при регенерации адсорбентов при их закоксовывании.

Каталитические методы очистки

Применяют три метода каталитической очистки газов от меркаптанов: гидрирование, гидролиз и окисление.

Гидрирование (гидроочистка) – процесс превращения серосодержащих соединений в сероводород и соединения, не содержащие серу.

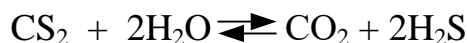


По убыванию реакционной способности сероорганические соединения можно расположить в следующий ряд: серооксид углерода > меркаптаны > тиофен.

Процесс проводят при давлении 2-5 МПа, температуре 300 - 400 °С в присутствии кобальт- или никельмолибденового катализатора.

Чаще всего этот процесс используют для демеркаптанизации сжиженных газов (ШФЛУ).

Гидролиз - процесс взаимодействия сероорганических соединений с водяным паром при высоких температурах:



Процесс используется реже, чем остальные.

Окисление сероорганических соединений в присутствии катализатора (сульфид никеля Ni_2S_2 на носителе) и при температуре 300-350°С

приводит к образованию диоксида серы, выделяемого в последующем из газа.

Для демеркаптанизации сжиженных газов используют процесс абсорбционно-каталитической демеркаптанизации (процесс "Мерокс"), разработанный американской фирмой «Юниверсал Ойл Продактс». Сущность этого процесса состоит в том, что вначале в абсорбере меркаптаны поглощаются щелочным раствором, содержащим катализатор (органические соли кобальта). После этого насыщенный меркаптанами раствор направляют на окисление кислородом воздуха, при окислении в присутствии катализатора меркаптаны превращаются в инертные дисульфиды, которые легко можно отделить от раствора и вывести:



Существенное достоинство каталитических методов очистки - высокая глубина удаления сероорганических соединений (до 0,5 - 1 мг/м³). Этот процесс может быть легко организован на установках щелочной очистки после проведения небольшой реконструкции.

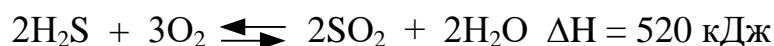
2.4. Производство серы из сероводородсодержащих газов

Извлекаемая из природного газа смесь кислых газов наполовину и более по объему состоит из сероводорода. Остальная часть включает углекислый газ и небольшие количества серооксида углерода и углеводороды (метан, этан). Эта смесь кислых газов утилизируется обычно на месте очистки природного газа с целью получения из нее элементной серы.

Химия и технология процесса Клауса

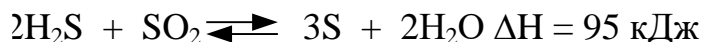
После извлечения сероводорода его перерабатывают методом Клауса в элементную серу. Процесс Клауса, названный по имени английского химика Карла Клауса, запатентовавшего в 1883 году способ получения серы из сероводорода, является основным процессом получения серы из сероводорода и основан на окислении сероводорода до серы.

В модифицированном варианте окисление проводят в две стадии—термическую и каталитическую. На термической стадии ведут пламенное окисление сероводорода воздухом со стехиометрическим количеством кислорода при 900—1350°C. При этом часть сероводорода окисляется до диоксида серы:

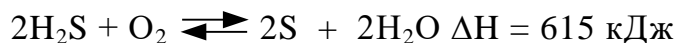


На каталитической стадии идет реакция между сероводородом и диоксидом серы в присутствии катализатора — боксита или активного

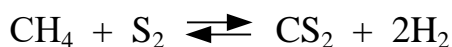
триоксида алюминия при 220—250 °С.



Одновременно с таким двухстадийным образованием серы протекает реакция прямого окисления:



Поскольку в составе кислых газов кроме сероводорода присутствуют другие компоненты, в процессе горения протекают также следующие побочные реакции:



Технология получения серы методом Клауса реализует указанные выше реакции обычно в три ступени.

Технологическое оформление процесса зависит при этом от состава кислого газа - содержания в нем сероводорода и углеводородов.

Содержание сероводорода определяет стабильность горения кислого газа: при содержании его выше 45% (об.) горение стабильное, а если оно ниже, то требуется предпринять соответствующие меры для стабилизации горения (подогрев газа и воздуха и др.).

Содержание углеводородов в кислом газе обычно невелико [до 5%(об.)] и их наличие значительно увеличивает расход воздуха для горения, объем газов после горения и соответственно размеры оборудования. В зоне высоких температур при горении углеводородов образуется углерод, который снижает качество серы и ухудшает ее цвет. За счет реакций с сероводородом углерод образует CS_2 и COS , которые не подвергаются в дальнейшем конверсии и, попадая в уходящий после процесса Клауса газ, уменьшают выход серы.

Большое содержание углекислого газа в кислом газе отрицательно влияет на процесс горения сероводорода.

Принципиальная схема производства серы методом Клауса (Мубарекский ГПЗ) приведена на рис. 25.

По этой схеме почти весь кислый газ (95 - 98%) подается на первую термическую ступень конверсии, представляющую собой паровой котел газотрубного типа. В зоне горения 1 (топке) этого котла поддерживается температура около 1100°C, которая снижается до 350°C после прохождения газами зоны трубного пучка, в котором генерируется водяной пар высокого давления (2,0 - 2,5 МПа). Затем газ охлаждается в конденсаторе 3 до 185°C и поступает на вторую ступень. Из низкотемпературных зон термического реактора и охладителя 3 через серозатворы из системы выводится жидкая сера. Максимальный выход серы на первой ступени составляет 60 - 70% от общего ее выхода.

Вторая ступень состоит из печи 4 для сжигания оставшейся части кислого газа и превращения оксида серы, содержащегося в газе после первой ступени. Реакции на этой ступени протекают при температуре 240 - 250°C в реакторе 5, заполненном катализатором (активированный оксид алюминия). В последнее время стали широко применяться катализаторы на основе диоксида титана (содержание $\text{TiO}_2 > 85\%$) фирмы "PRO-Catalist" (марки CRS-31, CRS-32). На выходе из реактора 5 температура достигает 330°C. Газ затем охлаждается в охладителе до 170°C с выделением из него сконденсированной серы. Газ из охладителя 6 поступает на третью ступень, вначале в печь 7, где его температура повышается до 220°C (за счет горения топливного газа *III*), затем газ проходит реактор 8, в котором температура газа повышается на 20 - 30°C (до 250°C). После этого газ снова охлаждается в охладителе 9, из которого сконденсированная сера отводится через серозатвор, а уходящий газ через сепаратор 10 направляется на дожиг в печь 11.

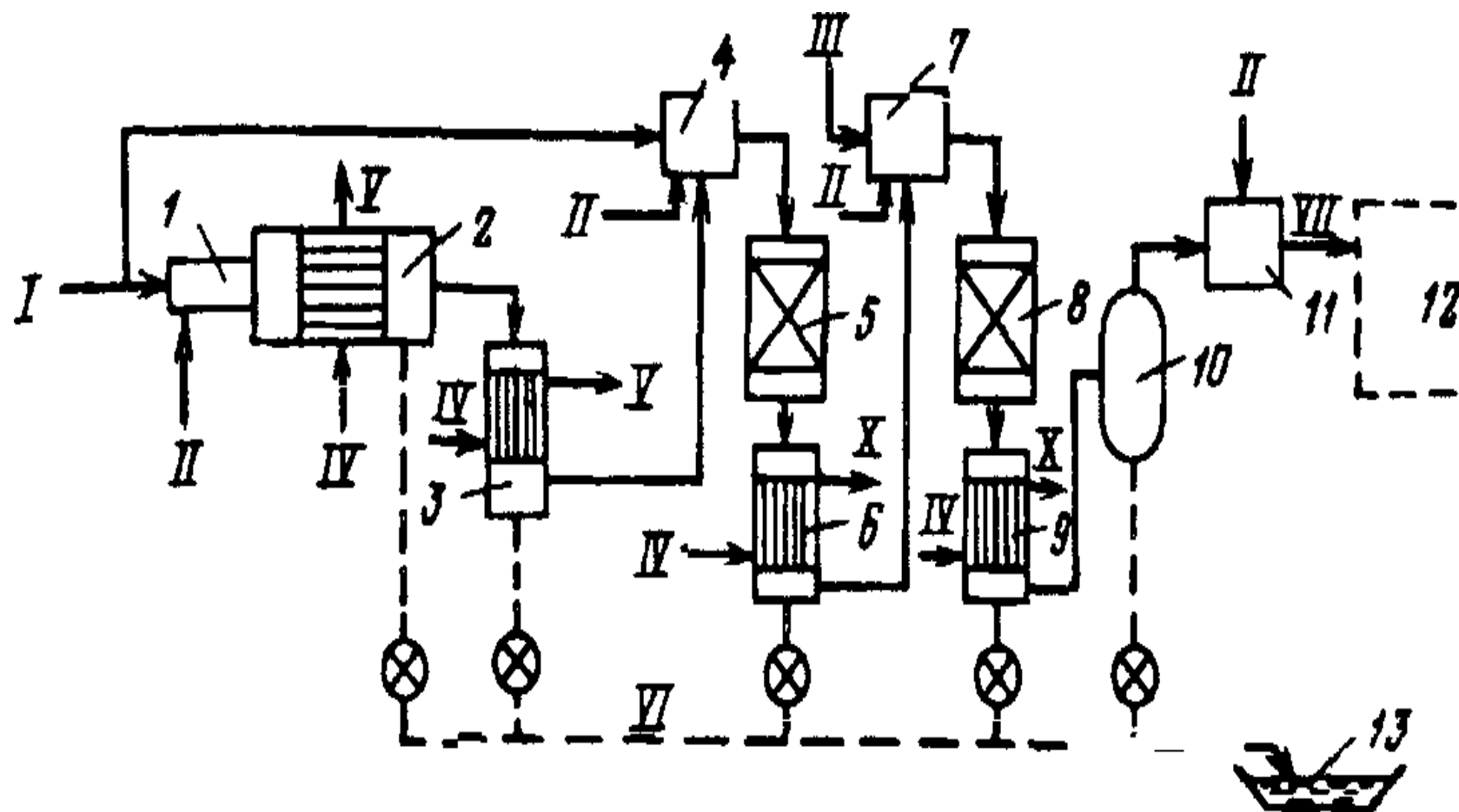


Рис.25. Принципиальная схема получения серы методом Клауса:

1, 4, 7 - печи для сжигания газа; 2 - термический реактор с узлом генерации водяного пара; 3, 6, 9 - охладители (конденсаторы); 5, 8 - реакторы второй и третьей ступени; 10 -уловитель серы; 11 - печь дожига; 12 - блок доочистки газа (процесс "СКОТ"); 13 - приемная емкость серы; I - кислый газ; II - воздух; III - топливный газ; IV- вода; V- водяной пар; VI - сера; VII и VIII - отходящий и очищенный дымовой газ.

В этой печи при 500 - 550°C дожигаются остатки непрореагировавшего сероводорода, после чего хвостовой газ VII выбрасывается через выхлопную трубу. С целью снижения загрязнения атмосферы на многих установках Клауса используют блок очистки хвостового газа СКОТ 12 - абсорбционным поглощением SO_2 раствором сульфолана и диизопропаноламина.

Степень конверсии сероводорода в процессе Клауса является очень важным параметром, поскольку определяет выход серы и содержание вредных примесей в хвостовом газе.

Наиболее высокая конверсия (до 99,8%) достигается при температурах 110-120°C. При этом содержание серы в газе на выходе из реактора составляет около 0,05-0,15 г/м³, основная часть этой серы находится в твердом виде.

Доочистка отходящих газов процесса Клауса

Отходящие газы установок Клауса обычно содержат 1— 2% (об.) сероводорода, до 1% (об.) диоксида серы, небольшие количества серооксида углерода, сероуглерода, капельной и паровой серы, а также водород, оксид углерода, углекислоту, водяные пары и азот.

Нормы по содержанию серосодержащих соединений в отходящих газах очень жесткие - не более 0,05 мг/м³.

Проблема очистки хвостовых (отходящих) газов процесса Клауса от сероводорода и других серосодержащих соединений является очень важной с точки зрения экологии.

Именно поэтому в нашей стране и во всем мире разработка и совершенствование технологий получения серы из кислых газов идут параллельно с созданием технологий глубокой очистки хвостовых газов. Одним из таких решений является углубление конверсии сероводорода до 100% в самом процессе Клауса за счет создания соответствующих температурных условий в реакторах. Однако большинство действующих установок Клауса такой возможности не имеет, и поэтому разработано более 20 различных процессов доочистки хвостовых газов этих установок. Эти процессы можно условно разделить на три группы:

- основанные на продолжении реакции Клауса - реакции прямого превращения H_2S и SO_2 в элементарную серу;

- каталитической гидрогенизации SO_2 и других серосодержащих соединений в сероводород с дальнейшим его извлечением; различаются процессы методами извлечения сероводорода из продуктов гидрирования и источником водорода;

- основанные на окислении всех сернистых соединений до SO_2 или до элементарной серы с последующим их извлечением различными методами.

Процессы, основанные на продолжении реакции Клауса

Первая группа методов получила наибольшее распространение,

благодаря невысокой стоимости, высокой степени извлечения серы (до 99,6%) и хорошей совместимости с процессом Клауса. Эти методы основаны на реакции Клауса между оставшимися в хвостовых газах сероводородом и диоксидом серы:



Процесс может осуществляться в слое твердого катализатора, например на основе оксида алюминия. Такой процесс под названием «Салфрин» разработан фирмами «Эльф Акитен» (Франция) и «Лурги» (Германия). Реакция Клауса проходит при 130-150°C. Образующаяся сера адсорбируется в жидком виде на катализаторе. После его дезактивации вследствие этого осаждения она удаляется обработкой горячим очищенным газом, нагретым до 300°C (рис. 26.). Более совершенными процессами из этой группы, разработанными с учетом опыта эксплуатации процесса «Салфрин», являются «Оксисалфрин» и СВА. Первый позволяет повысить степень извлечения серы до 98,8% и, в отличие от своего предшественника, не зависит от соотношения сероводорода и диоксида серы в отходящих с установок Клауса газах. Второй - использует для регенерации катализатора горячую реакционную смесь с установки Клауса, что значительно удешевляет процесс.

Процессы каталитической гидрогенизации SO₂ и других серосодержащих соединений в сероводород

Вторая группа методов используется при очистке газов, содержащих значительное количество соединений, не способных вступать на установках Клауса в реакции с образованием серы – COS, CS₂ и др. Наибольшее распространение из процессов этой группы нашли «Бивон» и «СКОТ». В процессе «Бивон» нагретую газовую смесь пропускают через слой алюмокобальтмолибденового катализатора, где протекают реакции гидрирования. Затем газовый поток с целью извлечения из него образовавшегося сероводорода направляют на окисление до элементной серы.

Процесс «СКОТ», разработанный в Нидерландах, основан на гидрировании всех сернистых соединений до сероводорода на аналогичном катализаторе. Основное отличие – в том, что образовавшийся сероводород извлекается раствором алканоломинов, а выделенный при регенерации аминов кислый газ возвращают на установку Клауса.

На рис. 27 представлена технологическая схема процесса с блоком получения водорода путем сжигания природного газа при недостатке кислорода: Отходящий газ с установки Клауса смешивается с этими продуктами неполного сгорания и при 300°C поступает в реактор гидрирования 1, где протекает восстановление сернистых соединений в



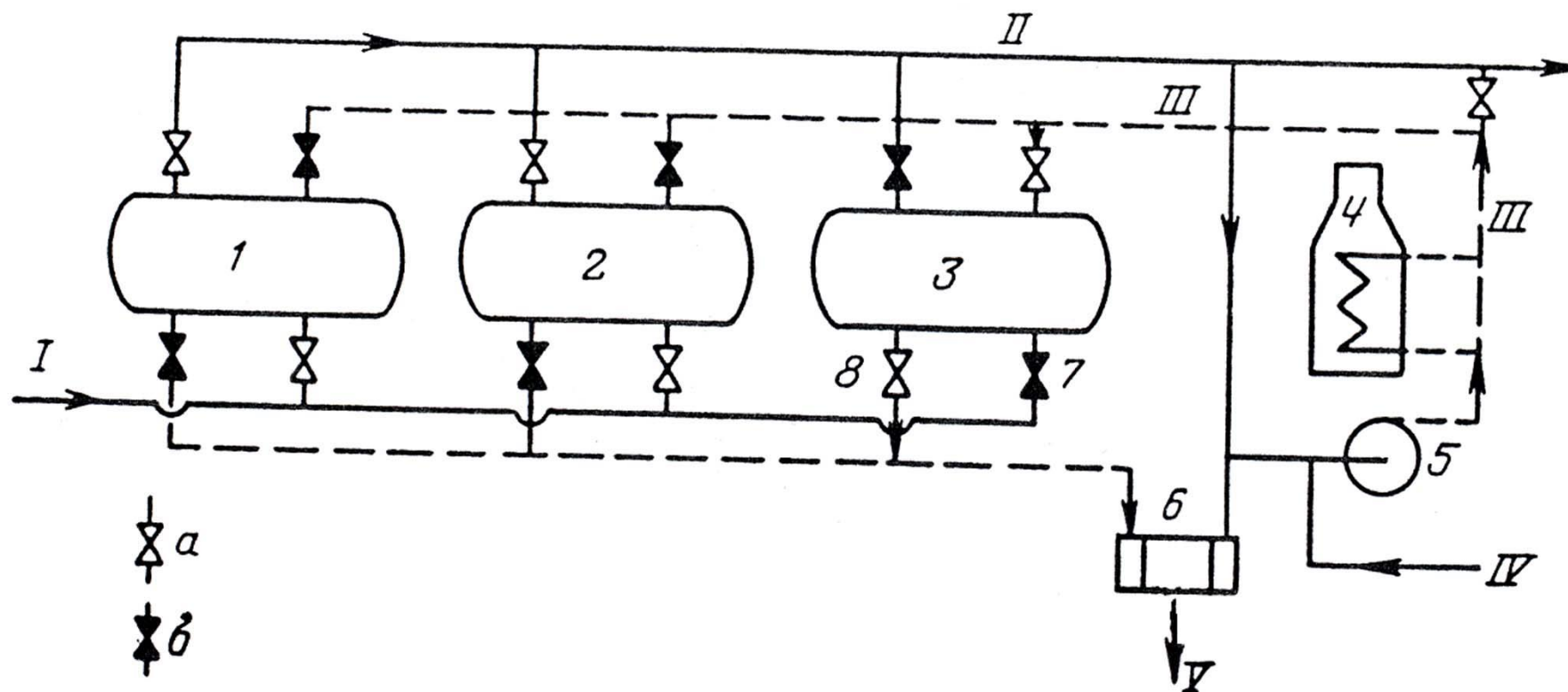


Рис. 26. Принципиальная схема процесса «Салфрин»

I – отходящий газ с установки «Клауса»; II – очищенный газ; III – очищенный газ на регенерацию катализатора; IV – кислый газ с установки Клауса (для активации катализатора «Салфрин»); V – жидкая сера; а – открыто; б – закрыто; 1,2,3 – конверторы «Салфрин» (1,2 – в стадии очистки; 3 – на регенерации); 4 – печь для нагрева газа регенерации; 5 – газодувка; 6 – конденсатор серы; 7,8 – клапаны.

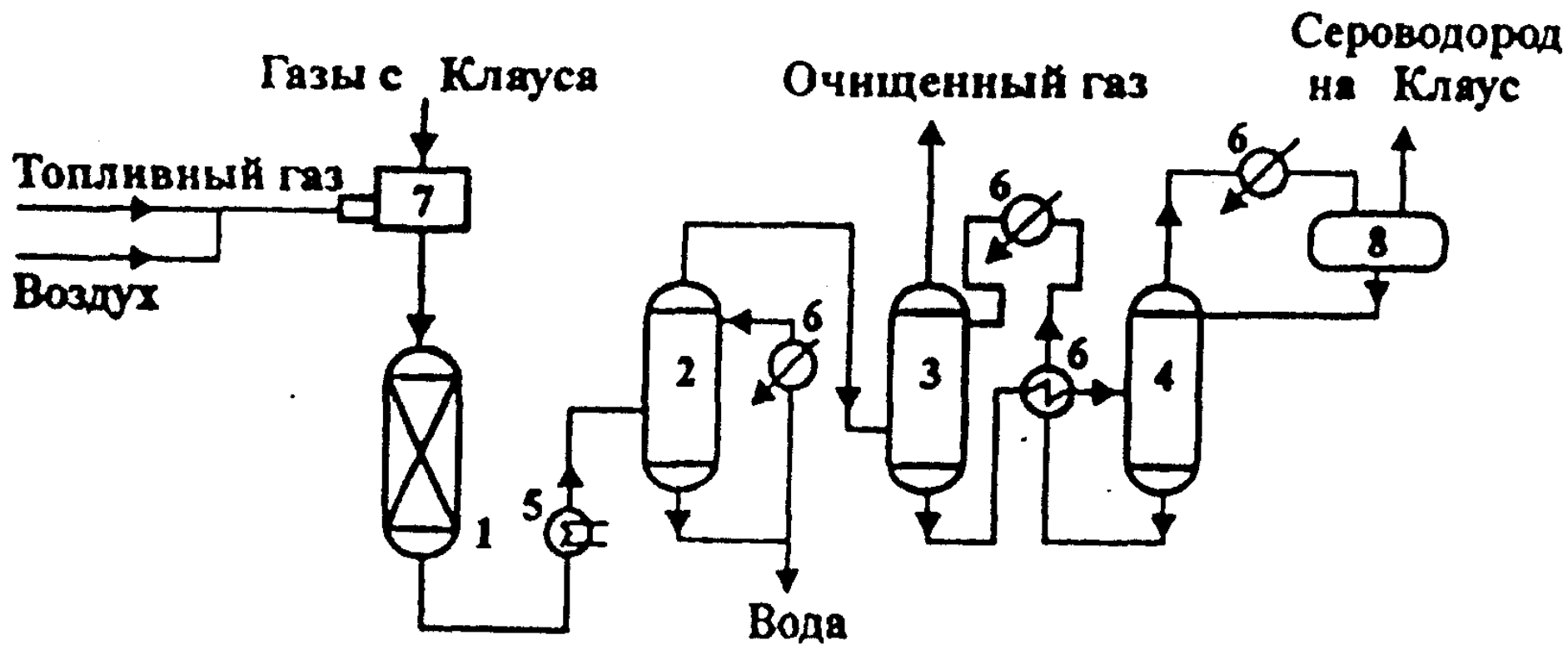
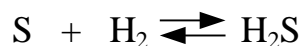
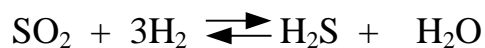
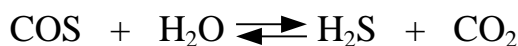


Рис.27. Принципиальная технологическая схема процесса СКОТ:

1 - реактор гидрирования; 2 - охладительная колонна "Квенч"; 3 - абсорбер; 4 - адсорбер; 5 - котел-утилизатор; 6 - холодильники; 7 - печь; 8 — сепаратор.



Одновременно протекают реакции гидролиза:



Продукты гидрирования затем охлаждаются в котле-утилизаторе 5 и охлаждающей колонне «Квенч» 2.

Процессы, основанные на окислении всех сернистых соединений до SO₂

Из процессов третьей группы промышленное применение нашли два – процесс “Уэллмэн Лорд” и АТС. Эти процессы основаны на дожиге всех сернистых соединений до диоксида серы с последующим его извлечением и получением из него серы, серной кислоты или тиосульфата аммония. Процессы различаются, в основном, способом переработки SO₂.

Дегазация серы

Сера, получаемая на установках Клауса, содержит растворенный сероводород в виде свободного сероводорода и химически связанного полисульфида водорода, что приводит к его выделению во время хранения и транспортировки жидкой серы. Такое самопроизвольное выделение сероводорода из жидкой серы создает опасные ситуации в связи с токсичностью и взрывоопасностью сероводорода. Кроме того, недегазированная сера более коррозионно активна к аппаратуре и оборудованию.

Проблемы, возникающие при транспортировке и хранении жидкой серы, могут быть предотвращены в процессе ее дегазации. Однако, несмотря на многочисленность имеющихся модификаций процессов дегазации, ни одна из них полностью не удовлетворяет современным требованиям к качеству серы и нормам экологического контроля, поэтому разработка новых технологий постоянно продолжается.

Главными задачами при разработке новых технологий дегазации серы сегодня являются: полный отказ от применения аммиачного катализатора, отрицательно влияющего на качество серы, и сокращение времени дегазации при одновременном повышении качества серы и минимальных затратах на реконструкцию узла дегазации.

Анализ многочисленных зарубежных разработок показал, что некоторым фирмам-разработчикам удалось реализовать процесс дегазации серы без применения катализатора при получении серы, удовлетворяющей

требованиям потребителей, т.е. с содержанием сероводорода не более 10 ppm. Примерами такого процесса являются методы Shell и D'GAASS.

Лучшие показатели процесса дегазации серы без катализатора были получены при использовании в качестве продувочного или барботажного газа – воздуха. Это меньшая длительность процесса, отсутствие коррозии аппаратуры, образование дополнительного количества серы по реакции Клауса за счет присутствия кислорода воздуха (процессы Amoco, Hyspec, Shell и D''GAASS).

Из большого числа разработанных процессов дегазации промышленное применение нашли лишь некоторые: SNE(a)P, Shell, Exxon, D''GAASS.

Товарные формы, области применения серы

Одним из наиболее важных химических продуктов, получаемых из серы, является серная кислота, на ее производство идет более 90% серы от общего баланса. Более половины серной кислоты используют для получения минеральных удобрений.

Серу также используют в качестве фунгицида для борьбы с вредителями ряда сельскохозяйственных растений, ее добавляют в корм овец для улучшения качества шерсти, используют в медицине для приготовления мазей от кожных заболеваний, в серных ваннах для лечения ревматизма, применяют в качестве пластификатора в производстве пластмасс. Значительное количество серы используют для вулканизации каучуков, в производстве пиротехнических средств и спичек. Развивается направление использования серы для производства строительных материалов.

В России серу выпускают, в основном, двух товарных видов – комовую и жидкую.

Комовая сера – основной вид серы, выпускаемый в нашей стране до начала 70-х годов. Технология ее получения очень проста – жидкая сера по обогреваемому трубопроводу поступает на склад комовой серы, который представляет собой бетонированную площадку для заливки серных блоков. Застывшие блоки высотой 1-3 метра затем разрушают на куски с помощью ковшовых экскаваторов и транспортируют заказчику в твердом виде. Имеется ряд усовершенствований этой технологии – новую заливку проводят на застывшем блоке, используя специальные щиты из алюминия или дерева, это позволяет иметь склады серы высотой 10-15 метров. Основные недостатки такой технологии: образование большого количества пыли и потери серы при рыхлении, погрузке, складировании; невысокое качество серы; использование ручного труда.

Жидкая сера хранится в резервуарах, снабженных парообогревателями, перевозку осуществляют в железнодорожных или автодорожных цистернах с электрообогревом или на спецсудах. Транспорт жидкой серы экономически более выгоден, чем плавление ее на месте.

Основные недостатки: опасность возгорания серы при сливе, затраты на строительство спецхранилищ и приобретение обогреваемых цистерн. Но высокая чистота серы, отсутствие потерь и загрязнений окружающей среды обуславливает постоянное увеличение объемов потребления жидкой серы.

Требования к более высокому качеству серы, отвечающему международным стандартам, а также вопросы охраны окружающей среды определили необходимость разработки технологии производства новых, современных форм серы.

Формованная сера известна в двух видах – чешуированная и пластинчатая. *Чешуированную серу* начали производить с 50-х годов, в основном, на нефтеперерабатывающих заводах. Способ основан на охлаждении и кристаллизации серы на внешней стороне вращающегося барабана, который охлаждается внутри холодной водой. В процессе получается продукт в виде пластинок (чешуек) толщиной 0,5-0,7 мм. В начале 80-х годов этот процесс заменен на более прогрессивный – *производство пластинчатой серы*. Способ основан на распределении тонкого слоя расплава серы по непрерывно движущейся ленте и охлаждении его водой в таком термодинамическом режиме, чтобы в конце ленты образовался застывший лист, который, выходя из конвейера, ломался на мелкие куски в виде пластинок. В настоящее время эта технология считается устаревшей, хотя около 40% канадской серы экспортируется в пластинчатом виде, что объясняется большими капитальными вложениями, сделанными фирмами в строительство этих установок. Некоторые усовершенствования этого процесса позволили получать серу высокого качества.

Гранулированная сера получается по различным технологиям.

Водная грануляция серы (пеллетирование) разработана в 1964 году английской фирмой «Эллиот» и проводится следующим образом: капли серы, попадая в воду, охлаждаются быстрее, чем на ленте, что связано с большой удельной теплоемкостью воды и большим коэффициентом теплоотдачи жидкой серы – воде. Первая установка современного решения этой технологии – процесс «Салпел» была построена в 1965 году. Самый крупный завод, на котором применяется технология водной грануляции серы, построен в 1986 году в Саудовской Аравии. На нем каждая из трех установок может производить до 3500 т гранулированной серы в сутки. Основной недостаток этой технологии – повышенная хрупкость гранул серы, которые имеют большой размер и неправильную форму и поэтому не удовлетворяют требованиям к продукту высшего качества.

Грануляция в кипящем слое разработана французской фирмой «Перломатик». Капли жидкой серы, охлаждаемые водой и воздухом, затвердевают и, поднимаясь в грануляторе вверх с воздушным потоком, продолжают смачиваться жидкой серой, которая застывает на их поверхности. Гранулы растут и по достижении размеров 4-7 мм выпадают

из потока и выводятся из аппарата. Более современным является *процесс «Прокор»*, который занимает в Канаде второе место по объему производства сферических гранул твердой серы. В этом процессе используется вращающийся барабанный гранулятор, а в качестве хладоагента увлажненный воздух. В основном преобладают установки производительностью 500 т/сутки. Стоимость такой установки 2 млн долл США. Получение продукта высокого качества требует тщательного соблюдения технологического режима. Барабанные установки «Прокор» имеют сложную схему, трудны в управлении, содержат много оборудования (барабанный гранулятор, транспортеры, воздуходувки, вибросита, насосы подачи серы, форсунки и т.д.)

Воздушно-башенная грануляция была разработана и внедрена в Финляндии в 1962 году. Технология процесса состоит в диспергировании плава серы форсунками с помощью сжатого воздуха в верхней части грануляционной башни. Капли серы, падая в полости башни, остывают, кристаллизуются и попадают на дно башни, служащее одновременно хранилищем гранул. На смену этому процессу пришел более перспективный – способ воздушной грануляции, разработанный в Польше. Сера, диспергированная наверху башни, падает вниз в противотоке восходящего воздуха, гранулы в нижней части попадают на конусное дно и через отверстие в центре – на транспортную ленту.

Молотая сера - продукт размол комовой серы, характеризующийся определенным гранулометрическим составом. Степень измельчения различна для разных областей применения. Измельчение проводят сначала в дробилке, затем в мельнице. Наиболее эффективны струйные мельницы, дающие возможность получить тонкий помол (менее 2 мкм), а также особо чистые продукты, так как измельчение происходит не за счет истирания продукта о стенки или движущиеся части аппарата, а в следствие соударения частиц серы друг с другом. Для грануляции порошковой серы применяют способ прессового гранулирования. Различные технологии отличаются лишь тем, на какой стадии процесса вводят специальные связующие добавки. В СНГ разработано несколько способов грануляции порошковой серы, отличающихся от известных составом связующей добавки. Разработчики этих способов – Львовский ВНИПИСЕР и ВНИИГАЗ, связующие вещества – битумы, стеариновая кислота, синтетические жирные кислоты в виде водной эмульсии с триэтаноламином и др.

Коллоидная сера – это молотая сера с размером частиц менее 20 мкм, применяется в сельском хозяйстве для борьбы с вредителями и в медицине в виде противовоспалительных и дезинфицирующих растворов. Получают ее различными способами – размол серы до мелкодисперсного состояния, из расплавленной серы и ее паров, химическим путем, с использованием растворителей.

Способ получения коллоидной серы путем размол широко

распространен, так как позволяет использовать в качестве сырья самую различную кристаллическую элементарную серу (комовую, гранулированную, чешуируемую и др.). Ведущее место в получении коллоидной серы этим способом занимают немецкие фирмы, например фирма «Байер».

Способ получения коллоидной серы из расплавленной либо паров был внедрен в США в 1925 году. По этой технологии сера смешивалась с бентонитом, образовывался «серный бентонит», способный давать с водой устойчивые суспензии. Основной недостаток этой технологии низкое (не более 25%) содержание серы в растворе. Предложены более перспективные технологии – путем охлаждения паров серы с инертным газом или жидкостью (сероуглерод, бензол, ксилол).

Экстракционные способы получения коллоидной серы заключаются в том, что серу растворяют в органических растворителях, затем растворитель испаряют и получают коллоидную серу. Эти способы не находят широкого применения из-за высокой токсичности, пожароопасности растворителей и сложности отмывки от них серы.

Специальные виды серы представлены высокочистой и медицинской.

Высокочистая сера применяется в электронной технике, при изготовлении оптических приборов, люминофоров. Для её получения используют химические, дистилляционные и кристаллизационные методы.

Медицинская сера находит применение в производстве фармацевтических и косметических препаратов. Она входит в состав многих лосьонов, мазей, препаратов против кожных болезней.

РАЗДЕЛ 3. РАЗДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

3.1. Извлечение жидких углеводородных компонентов из природных газов

Низкотемпературная сепарация (НТС)

Природный газ выносит из скважин взвешенную капельную жидкость (газовый конденсат, воду) и мелкие частицы горной породы, т.е. газ представляет собой дисперсную систему с дисперсной жидкой и твердой фазами. Отделение жидких дисперсных фаз от газа проводится с помощью процесса низкотемпературной сепарации (НТС).

На начальных этапах эксплуатации газоконденсатных месторождений давление на входе в установки НТС значительно превышает давление, необходимое для подачи в магистральные трубопроводы. Избыточное давление газа используется для получения низких температур, необходимых для отделения конденсата методом низкотемпературной сепарации.

Низкотемпературной сепарацией называют процесс извлечения жидких углеводородов из газов путем однократной конденсации при пониженных температурах от -10 до -25°C с газогидромеханическим разделением равновесных газовой и жидкой фаз.

Особенностью извлечения жидкой фазы из газа с помощью сепарационных устройств является то, что по мере сепарации изменяются размеры капель взвешенной влаги (их дисперсность). Так, на входном участке диаметр капель в потоке газа колеблется от 100 до 1000 мкм (в среднем около 700-800 мкм), и может присутствовать пленочная жидкость. После первой ступени сепарации в потоке остаются капли диаметром от 30 до 150 мкм, а после второй ступени в газе присутствуют самые мелкие капли – от 1 до 30-50 мкм (в зависимости от конструкции предыдущего сепаратора).

На выходе из первой ступени суммарное содержание дисперсной жидкой фазы не должно превышать 350 мг/куб м газа.

Промышленная реализация процесса НТС

Метод НТС для извлечения жидких углеводородов из продукции скважин газоконденсатных месторождений был впервые применен в США в 1951 году. Получение низких температур достигалось дросселированием газа. Это связано с тем, что в начальный период эксплуатации газоконденсатных месторождений давление сырья на входе в установки комплексной подготовки газа (УКПГ), как правило, значительно больше, чем давление, при котором газ подается в магистральный газопровод. Избыточное давление газа позволяет за счет расширения газа получать низкие температуры, т.е. охлаждать газ.

Температуру можно понизить за счет изоэнтальпийного или

изоэнтропийного расширения газа. Изоэнтальпийное расширение газа осуществляется с использованием дроссельных устройств, а изоэнтропийное - с применением турбодетандеров.

Первая промышленная установка НТС состояла из низкотемпературного сепаратора со змеевиком в нижней части, предназначенным для расплава гидратов. Теплый газ из скважины проходил через змеевик, затем по выходе из змеевика сепаратора дросселировался и поступал в сепаратор. Отсепарированный газ направлялся в газопровод.

Дальнейшее развитие установок НТС шло по пути усложнения установок. В схему сначала включили рекуперационный теплообменник, затем системы впрыска и регенерации ингибитора гидратообразования, далее – холодильные машины и систему стабилизации конденсата.

Типичная схема современной установки низкотемпературной сепарации (УНТС) представлена на рис. 28. Сырой газ со скважин поступает на первую ступень сепарации, где отделяется жидкая фаза (пластовая вода с растворенными ингибиторами и сконденсировавшийся углеводородный конденсат).

Отсепарированный газ направляется в рекуперативные теплообменники 2 и 3 для рекуперации холода с дросселированных потоков газа и конденсата. Для предупреждения гидратообразования в поток газа перед теплообменниками впрыскивают моно-, диэтиленгликоль (ДЭГ) или метанол. При наличии свободного перепада давления (избыточного давления промыслового газа) охлажденный газ из теплообменников поступает в расширительное устройство - дроссель или детандер. При отсутствии свободного перепада давления газ направляют в испаритель холодильного цикла, где используется внешний хладагент, например сжиженный пропан. После охлаждения в расширительном устройстве или испарителе газ поступает в низкотемпературный сепаратор 5, где из потока газа отделяются сконденсировавшиеся жидкие углеводороды и водный раствор ингибитора гидратообразования. Газ из сепаратора 5 через теплообменник 3 подается в магистральный газопровод. Жидкая фаза через дроссель 4 поступает в трехфазный сепаратор 6, откуда газ выветривания эжектором возвращается в основной поток. Водный раствор ингибитора, выводимый снизу сепаратора 6, направляется на регенерацию, а выветренный конденсат через теплообменник 2 - на стабилизацию на установку стабилизации конденсата (УСК).

Основные факторы, влияющие на процесс НТС

На эффективность работы установок НТС большое влияние оказывают состав сырьевого газа, температура, давление, эффективность оборудования и число ступеней сепарации.

Состав сырьевого газа. Чем тяжелее состав исходной смеси (чем больше средняя молекулярная масса газа), тем выше степень извлечения жидких углеводородов. Однако, начиная с молекулярной массы

углеводородов около 22, утяжеление состава исходной смеси

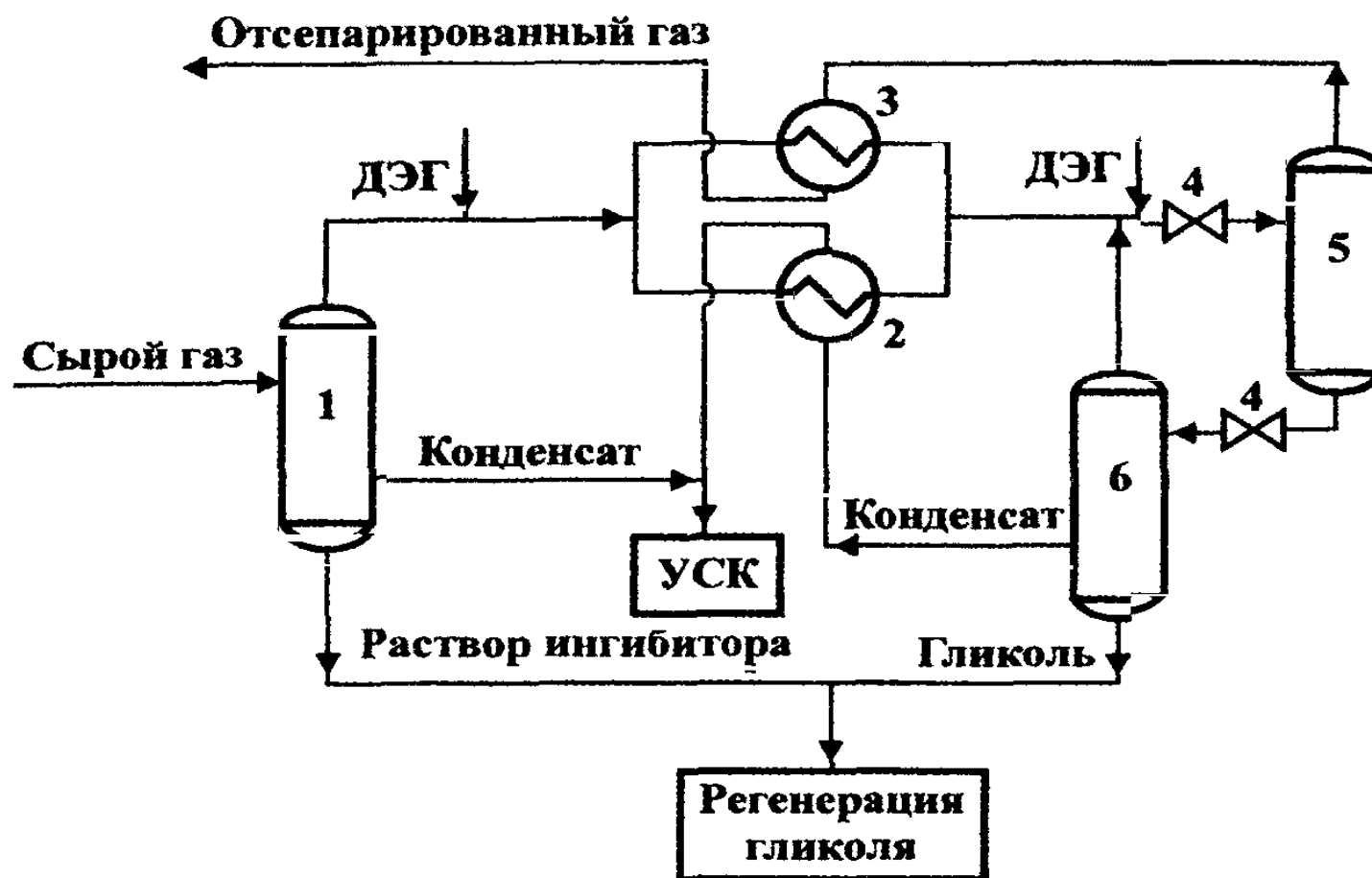


Рис. 28. Принципиальная технологическая схема установки низкотемпературной сепарации газа 1, 5, 6 – сепараторы; 2,3 рекуперативные теплообменники; 4 – дроссель.

практически не оказывает влияния на степень извлечения компонентов

C_3 и выше.

Для тощих исходных смесей для повышения степени извлечения жидких углеводородов иногда используют метод сорбции в потоке, т.е. осуществляют впрыск в поток исходной смеси стабильного конденсата или других углеводородных жидкостей на некотором расстоянии от сепаратора. Таким образом производится утяжеление смеси, а следовательно, и повышается степень извлечения компонентов C_3 и выше.

Влияние температуры. Температуру на установках НТС выбирают, исходя из необходимой точки росы, обеспечивающей транспортировку газа по трубопроводу в однофазном состоянии, а в ряде случаев и, исходя из необходимости увеличения степени конденсации пропана и бутанов.

Для легких газов (средняя молекулярная масса не более 22, средняя молекулярная температура кипения минус $156-133^{\circ}\text{C}$) снижение температуры сепарации от 0 до минус 40°C обеспечивает существенный рост степени извлечения конденсатообразующих компонентов.

Для жирных газов (средняя молекулярная масса более 22, средняя молекулярная температура кипения выше, чем минус 133°C) влияние температуры на степень извлечения жидких углеводородов мало.

Таким образом, чем легче состав исходной смеси, тем более низкая температура требуется для выделения жидких углеводородов на установках НТС для достижения заданной точки росы.

Влияние давления. Давление сепарации определяется давлением в магистральном трубопроводе и в пределах обычно используемых давлений ($5-7,5$ МПа) мало влияет на степень извлечения компонентов C_3 и выше. Более важен свободный перепад давления, позволяющий достигать низких температур сепарации.

В период снижения пластового давления эффективность работы установок НТС поддерживается на прежнем уровне путем ввода дожимного компрессора и внешнего холодильного цикла.

Эффективность оборудования. На эффективность работы установок НТС влияет используемый источник холода. В процессе длительной эксплуатации скважин и при снижении пластового давления замена изоэнтальпийного расширения (дресселирование) на изоэнтропийное (расширение в детандерах) позволяет эффективнее использовать свободный перепад давления и при одном и том же перепаде давления при детандировании потока достигать более низких температур сепарации.

На более поздних стадиях эксплуатации скважин, когда свободный перепад давления практически отсутствует, на эффективность работы установок НТС оказывает влияние выбранный хладагент, его расход в испарителе и поверхность теплообмена.

Число ступеней сепарации. На газоконденсатных месторождениях при подготовке к транспортировке используют двух- и трехступенчатые схемы НТС.

При одинаковых параметрах (давление и температура последней

ступени охлаждения) - чем меньше число ступеней сепарации, тем больше выход жидкой фазы и тем меньше содержание углеводородов C_5 и выше в товарном газе. Но при одноступенчатой сепарации чрезмерно высоки потери компонентов газа с углеводородным конденсатом. Увеличение ступеней сепарации повышает четкость разделения газовой и жидкой фаз.

Гидратообразование. Снижение температуры газа приводит к конденсации водяных паров. Наличие в газе жидкой воды может привести к образованию гидратов углеводородов. Гидраты забивают трубы теплообменников и коммуникации установок НТС, что может привести к нарушению нормальной работы установки и даже к ее аварийной остановке. Для предотвращения гидратообразования в поток газа подают ингибиторы, в качестве которых используются водные растворы гликолей и метанола.

По мере длительной эксплуатации скважин эффективность работы установок НТС снижается по двум причинам:

- уменьшение свободного перепада давления вследствие снижения пластового давления;
- облегчение состава газа.

Следовательно, при длительной эксплуатации месторождений сепарация газа должна осуществляться при более низких температурах. На практике, наоборот, при длительной эксплуатации установок НТС температура сепарации постоянно повышается при одновременном облегчении состава.

Таким образом, установки НТС имеют следующие недостатки:

- зависимость извлечения целевых компонентов при дросселированных давлении и температуре от состава исходной смеси, и, вследствие этого, снижение эффективности процесса по мере облегчения состава газа и повышения температуры НТС;
- необходимость реконструкции установки с заменой источника холода после исчерпания свободного перепада давления;
- необходимость применения ингибитора гидратообразования, что усложняет и удорожает схему процесса по причине введения в схему блока отделения и регенерации ингибитора;
- высокие потери целевых компонентов с товарным газом;
- относительно низкие степени извлечения газового конденсата, особенно для тощих газов.

К достоинствам установок НТС можно отнести следующие:

- низкие капитальные вложения и эксплуатационные расходы при наличии свободного перепада давления;
- одновременно с сепарацией имеет место осушка газа до точек росы, необходимых для транспортировки газа по магистральным газопроводам.

Установки НТС оправдывают себя на начальных стадиях эксплуатации скважин или на небольших месторождениях, где экономически нецелесообразно строительство более сложных и дорогих

установок. Зарубежный опыт свидетельствует о целесообразности замены установок НТС на крупных месторождениях на установки, основанные на процессах низкотемпературной конденсации, осуществляемых при более низких температурах (порядка минус 90 - 120 °С) с разделением углеводородных смесей на узкие фракции или индивидуальные углеводороды.

Газожидкостные сепараторы

В соответствии с меняющимся дисперсным составом газа и требованиями к его качеству на газоперерабатывающих заводах используются разные по конструкции и эффективности разделения газожидкостные сепарационные устройства, предназначенные для отделения капельной жидкости (влаги, тяжелых углеводородов и примесей ингибиторов). По принципу действия они подразделяются на гравитационные, инерционные (насадочные), центробежные и фильтрующие (рис. 29).

Гравитационные сепараторы бывают вертикальными, горизонтальными или шарообразными. Общим для них является наличие отстойной (осадительной) зоны 2, где отделение дисперсных частиц происходит под действием сил тяжести. На входе газа обычно имеются отбойные пластины 1, а перед выходом газа из сепаратора – каплеулавливающий сетчатый пакет 3, сепарирующий мелкие капли от газа за счет инерционных сил (удар о препятствие, резкие повороты газа, трение о поверхность сетки и др.). Внизу сепаратора имеется вынесенный отдельно или встроенный сборник уловленной жидкости и пыли. Такой тип сепаратора обычно используют первым по ходу продвижения газа, в котором содержатся наиболее крупные капли жидкости. Конкретная конструкция сепаратора этого типа выбирается в зависимости от производительности по газу, давления, наличия в газе механических примесей, требуемой степени очистки и др.

В вертикальном сепараторе поток движется снизу вверх, тяжелая фаза оседает по направлению, противоположному потоку газа. В горизонтальных сепараторах газ движется горизонтально, а тяжелая фаза – сверху вниз, перпендикулярно к потоку. После входа газа в аппарат движение его постепенно переходит от неравномерного к равномерному. Длительность этого перехода называется временем релаксации. Для обеспечения перехода от неравномерного движения к равномерному предусматривают зону выравнивания потока. По данным Гипрокаучука, в вертикальных сепараторах высота этой зоны рекомендуется не менее 0,6 м, в горизонтальных – длина зоны осаждения принимается не менее 3 м. В настоящее время гравитационные сепараторы на ГПЗ практически не используют вследствие их высокой металлоемкости и крупных габаритов.

Инерционные сепараторы насадочного типа представляют собой аппараты, заполненные насадками с развитой удельной поверхностью контакта (от 10 до 500 м²/м³). Улавливание капель происходит в следствие их удара о поверхность насадки и резких многократных поворотов

потока газа в каналах самой насадки. В качестве насадки используют кольца Рашига, многослойные жалюзи из пластин или уголков, а также сетчатые пакеты из рукавной, вязанной чулочной вязкой сетки из проволоки диаметром 0,25 мм. Степень улавливания капель такими сепараторами достигает 99%.

Жалюзийные сепараторы снабжены жалюзийными насадками, представляющими собой пакет криволинейных листов, уложенных с небольшим шагом друг от друга и образующих криволинейные каналы. Газовый поток, содержащий дисперсную жидкую фазу, проходит через эти каналы, на которых за счет инерционных сил осаждаются капли жидкости, стекающие по листам в низ аппарата, (сборник жидкости). Эффективность разделения в значительной степени зависит от равномерности кладки жалюзи в пакете. Для достижения этого рекомендуется располагать плоскость отбойного пакета на расстоянии, равном не менее половины максимальной ширины отбойного пакета от входного и выходного штуцеров, что способствует более равномерному распределению газа в сечении отбойной насадки. Жалюзийный сепаратор может улавливать капли жидкости размером более 20 мкм и обеспечивает пропускную способность по газу до 6,0 млн м³ в сутки. Инерционные сепараторы более эффективны и компактны, чем гравитационные, но уступают по эффективности центробежным и сетчатым сепараторам.

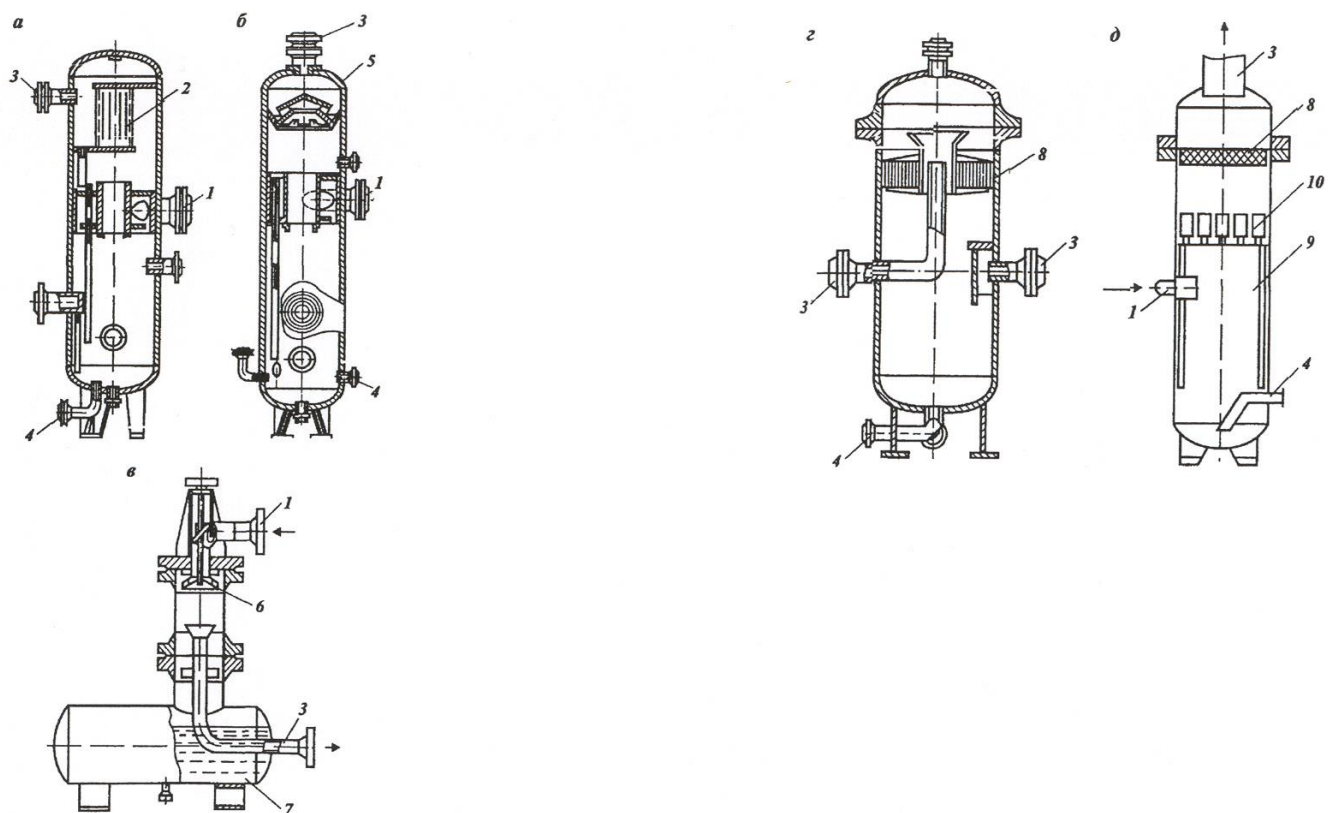


Рис. 29. Механические сепараторы:

а - жалюзийные, б - инерционные отбойные, в - прямоточные центробежные, г - сетчатые, д - фильтрационно-сетчатые, 1 - входной патрубок, 2 - жалюзийный отбойник вертикальный, 3 - патрубок для выхода газа, 4 - патрубок для выхода жидкости, 5 - инерционный отбойник, 6 - регулируемый завихритель, 7 - сборная емкость, 8 - сетчатый отбойник, 9 - гравитационная секция, 10 - фильтрующая ступень.

Фильтрующие сепараторы являются самыми эффективными в процессе очистки газа от капельной жидкости, их обычно применяют в процессах двух- или многоступенчатой сепарации. В волокнистых фильтрующих материалах происходит диффузионное или инерционное слияние капельной жидкости. Фильтры такого типа используют обычно после отделения пленочной и крупнодисперсной жидкости - на второй ступени очистки для отделения тонкодисперсной туманообразной жидкости. Они способны улавливать частицы жидкости диаметром от 0,5 до 10 мкм, не улавливаемые другими типами сепараторов.

На рис. 29д, показана одна из разновидностей данного типа сепараторов. Он имеет три зоны сепарации – входную 1, фильтрующие элементы 2 и каплеуловитель 3. Фильтрующие элементы представляют собой перфорированный патрубок-каркас 3, на котором уложен фильтрующий слой – тонкое стекловолокно, при прохождении через слой которого капли сливаются, укрупняются и стекают в сборник.

Диаметр фильтрующих элементов обычно составляет от 50 до 100 мм, а отношение их длины к диаметру – 12-15. Число таких элементов рассчитывают по найденной расчетным путем потребной площади фильтрации для данного расхода газа, обычно оно составляет 30-50 шт. Основной недостаток этих сепараторов заключается в том, что диаметр волокон и плотность упаковки существенно влияют на характеристики фильтра.

Извлечение углеводородов C_2 - C_5 из природных газов

В составе природных газов присутствуют углеводороды C_1 - C_5 и выше. Метан основной компонент газа, используемого в быту и в промышленности как топливо. Присутствие этана, пропана, бутана и пентана в газовом топливе нежелательно. Они являются ценными химическими соединениями и могут быть использованы для других нужд. Поэтому до подачи природного газа в транспортные магистральные сети из него должны быть удалены углеводороды называемые в данном случае тяжелыми: от этана до пентанов и выше. Извлеченные тяжелые углеводороды C_2 - C_5 так называемый газовый бензин направляется на установки ЦГФУ для разделения на индивидуальные углеводороды либо производства стабильного бензина.

Рассмотренный процесс низкотемпературной сепарации (НТС) предназначен для отделения от газа, в основном, углеводородов C_5 и выше, выносимых газом из скважин. Для отделения от газа углеводородов C_2 - C_5 промышленное значение имеют следующие методы: компрессионный (получение нестабильного газового бензина); масляная абсорбция при температуре окружающего воздуха (МАУ) либо при пониженной температуре (НТА), низкотемпературная конденсация (НТК) и ректификация (НТР).

В значительно меньшем объеме применяют для этой же цели адсорбцию.

Процессы отбензинивания попутных нефтяных газов проводят как

две последовательные операции: получение нестабильного газового бензина и его стабилизация с одновременным получением рефлюкса — сырья для получения сжиженных газов и индивидуальных углеводородов.

Компрессионный метод Компрессионный метод основан на сжатии газа с последующим его охлаждением. При этом тяжелые компоненты газа переходят в жидкое состояние. Оптимальное давление сжатия определяется несколькими факторами: составом исходного газа, требуемой степенью извлечения целевых компонентов, энергозатратами на сжатие и охлаждение и т.п. В большинстве случаев оптимальное давление составляет 2,0 - 4,0 МПа. Газ обычно сжимают с помощью двух- или трехступенчатых компрессоров. Для повышения эффективности работы компрессоров применяют межступенчатое охлаждение газа в промежуточных холодильниках и охлаждение стенок цилиндров компрессора. Для сжатия газа используют поршневые и турбокомпрессоры. Первые обычно применяют в области высоких давлений, вторые — при давлениях не выше 4,5 МПа. Турбокомпрессоры имеют большую производительность. Для привода компрессоров используют электродвигатели, газомоторы, паровые или газовые турбины. Наиболее экономичными являются паровые турбины.

Компрессионный метод применяют для отбензинивания жирных газов, содержащих более 150 г углеводородов C_3 и выше на 1 м³ попутного газа. Недостатком метода является нечеткое разделение, что приводит к попаданию легких углеводородов в конденсат и потере значительной части тяжелых углеводородов с газовой фазой. Поэтому данный метод применяют обычно в комбинации с другими, более эффективными методами отбензинивания.

Принципиальная схема компрессорной установки с поршневым трехступенчатым компрессором приведена на рис.30. Сырой газ под давлением 0,05 - 0,15 МПа поступает в приемный аккумулятор 1, где оседают капли нефти (из газа, поступающего с нефтепромысловых сепарационных установок), компрессорного масла (для газа, поступающего с промысловых компрессорных станций), сконденсировавшихся тяжелых углеводородов и механические примеси. В качестве аккумуляторов применяют горизонтальные емкости с отбойными сетками. Скорость газа в аккумуляторах не превышает 0,3 м/с, что обеспечивает приемлемую степень осаждения. Аккумулятор также служит буферной емкостью для уменьшения пульсации газа, создаваемой поршневыми компрессорами.

Из аккумулятора 1 газ направляется в приемный коллектор цилиндров первой ступени сжатия 4. Компримированный до 0,3-0,5 МПа газ проходит последовательно маслоотделитель 9, холодильник 12 и поступает в сепаратор первой ступени 14. Конденсат из сепаратора первой ступени поступает через регулятор уровня в емкость 21. На ГПЗ постройки последних лет конденсат первой ступени сжатия направляется на смешение с нефтью. Несконденсированный газ поступает в приемный коллектор второй ступени сжатия 5. Газ, компримированный до 1,2-1,7

МПа, проходит последовательно маслоотделитель 8, холодильник 11 и сепаратор 15. Конденсат второй ступени сжатия содержит более легкие углеводороды (главным образом пропан и бутан), чем конденсат первой ступени. Конденсат из сепаратора 15 направляется в емкость 20, а газ поступает в приемный коллектор цилиндров третьей ступени сжатия 6. Газ, сжатый до 3,8-5 МПа, проходит последовательно маслоотделитель 7, холодильник 10 и сепаратор 16. Конденсат из сепаратора 16 поступает в емкость 19, а остаточный газ поступает на дальнейшую переработку или в линию сухого газа. Конденсат третьей ступени содержит в основном пропан, этан и метан.

Газы выветривания из сборных емкостей отводятся в аккумулятор 1. Отстоявшаяся в сепараторах вода дренируется в канализацию. Конденсат из приемного аккумулятора стекает в сборную емкость 2. Он состоит из углеводородов C_5 и выше, загрязнен нефтью и компрессорным маслом. Для очистки этого продукта в установку включают отпарную колонну 13 периодического действия. Конденсат закачивают в колонну через теплообменник 17. Колонна снабжена паровым подогревателем. Пары сверху колонны проходят через теплообменник 17, холодильник 18 и накапливаются в емкости 22. Из емкости 22 часть конденсата направляется на орошение колонны 13, а избыток откачивается в емкость 21. Жидкость с низа колонны 13 вместе с отработанным маслом из сепараторов 7-9 поступает в емкость 3.

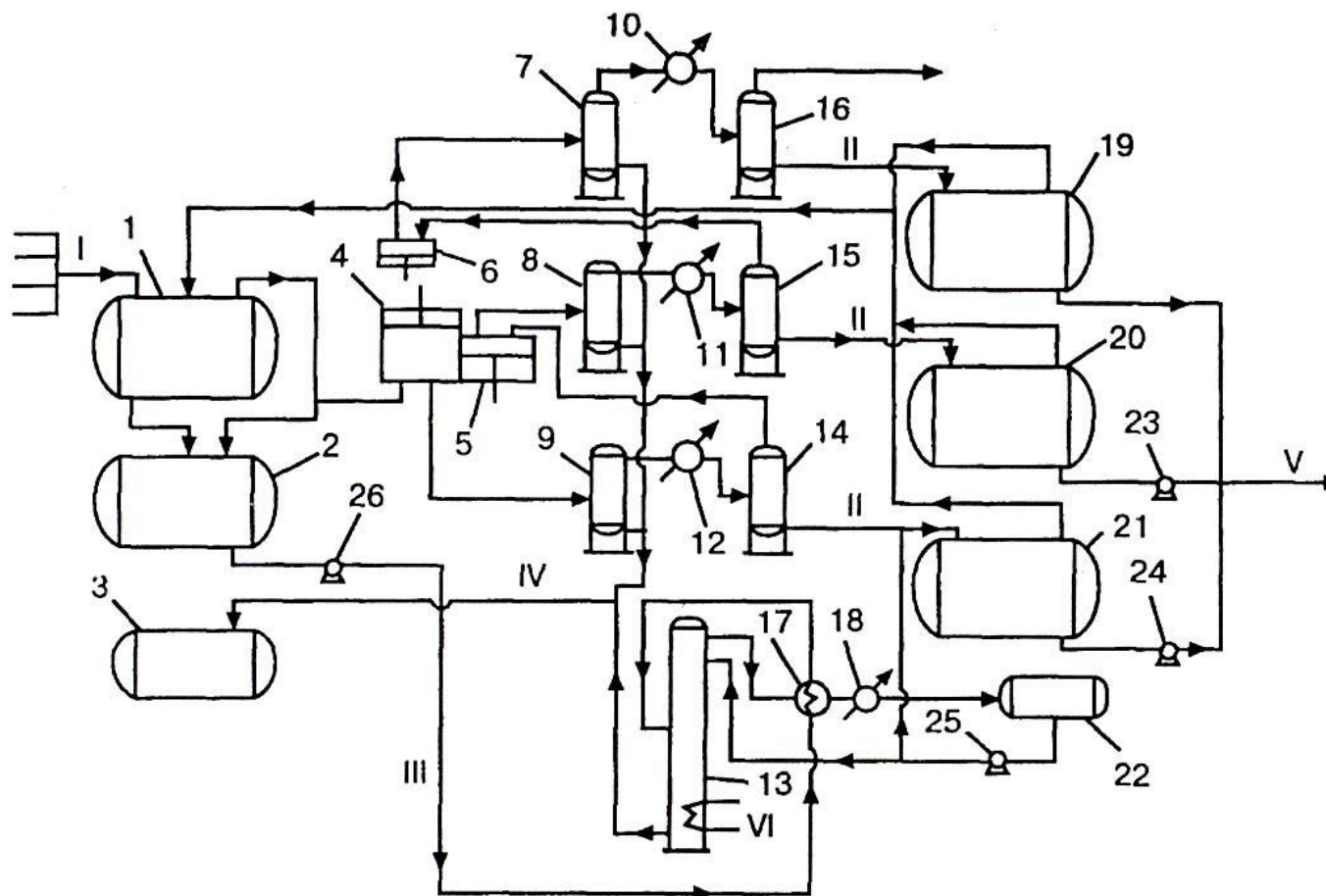


Рис. 30. Технологическая схема компрессорной установки отбензинивания:

1 — приемник-аккумулятор; 2, 3, 19, 20, 21 — сборные емкости; 4, 5, 6 — соответственно I, II и III ступени компрессии; 7, 8, 9 — маслоотделители; 10, 11, 12, 18 — холодильники; 13 — отпарная колонна; 14, 15, 16 — сепараторы соответственно I, II и III ступени компрессии; 17 — теплообменник; 22 — емкость орошения; 23, 24, 25, 26 — насосы.

Потоки: I — газ; II — газовый бензин; III — загрязненный конденсат на отпарку; IV — остаток из отпарной колонны и масло из маслоотделителей в сборную емкость 3; V — газовый бензин на газофракционирующую установку; VI — водяной пар.

Абсорбционный метод. Абсорбционный метод отбензинивания газов является наиболее распространенным на ГПЗ у нас в стране и за рубежом. Метод основан на избирательном поглощении тяжелых компонентов газа жидкими абсорбентами, в качестве которых используют бензин, керосин или солярный дистиллят, чаще всего керосиновую и дизельную фракцию со средней молекулярной массой от 140 до 200. Растворимость компонентов газа в абсорбенте увеличивается по мере роста молекулярной массы, повышения давления и понижения температуры. Абсорбцию проводят в колонных аппаратах тарельчатого типа для увеличения площади контакта между жидкостью и газом. Наиболее распространены абсорберы с колпачковыми и ситчатыми тарелками. Абсорбцию проводят обычно при температуре не выше 30-40°C и давлении 1,0-5,0 МПа. Десорбцию проводят при повышенной температуре (160-200°C) и пониженном давлении (0,3-0,5 МПа). Десорбирующим агентом обычно служит острый водяной пар.

Маслоабсорбционный метод (МАУ) – один из основных процессов извлечения из газа тяжелых углеводородов, освоенный в 1913 года (США). На первых порах технологическое оформление процесса было очень простое — установка включала две колонны— абсорбер и десорбер, а в качестве десорбирующего агента применяли насыщенный водяной пар. При этом в абсорбционном процессе извлекали 60-70% фракции C_5 и выше. В связи с потребностью в сжиженных газах процесс стали совершенствовать и довели степень извлечения фракции C_3 до 60-90%, фракции C_4 до 80-98%, фракции C_5 и выше до 94-99%. Процесс проводят обычно при температуре окружающего воздуха, однако последнее время стали использовать пропановое и аммиачное охлаждения.

Типичная принципиальная схема процесса масляной абсорбции, осуществляемого при температуре окружающего воздуха приведена на рис.31.

Исходный газ I обычно охлаждается в охладителях 1,2, разделяется в сепараторе 3 и поступает в абсорбер 4, где из него абсорбентом VI извлекается основная масса тяжелых углеводородов. Насыщенный этими углеводородами абсорбент, подогретый в теплообменнике 9, поступает в абсорбционно-отпарную колонну (АОК) 5. В нее же ниже ввода абсорбента из колонны 4 поступает жидкая фаза из сепаратора 3. На верх АОК подается регенерированный абсорбент, а внизу ее в ребойлере 8 вводится тепло и создается паровое орошение. В АОК из абсорбента, поступающего снизу абсорбера 4, удаляются (отпариваются) легкие углеводороды (метан, этан) и поглощаются абсорбентом углеводороды от пропана и выше. Полностью насыщенный абсорбент снизу АОК нагревается в теплообменнике 9 и поступает в десорбер 6, где от него отгоняется ШФЛУ IV, а регенерированный абсорбент возвращается в колонны 4 и 5.

Обычный процесс проводится с охлаждением газа перед

абсорбером до 0-10°C, температуре в абсорбере 10-30°C и давлениях в абсорбере 4-7 МПа, в АОК 1-4 МПа и в десорбере 0,7-1,5 Мпа. При таких условиях обеспечивается извлечение из газа 50 - 70% пропана и до 98% бутанов и выше. Этана в составе ШФЛУ в этом случае немного и он в основном уходит с потоком газа III.

Часть метана и этана растворяется в абсорбенте и за счет этого увеличивается количество газа деэтанзации III в ущерб выходу товарного газа II. Для того, чтобы предотвратить это и повысить эффективность процесса, регенерированный абсорбент VI подают в поток газа III, из которого он извлекает метан и этан, предварительно насыщаясь ими; после этого абсорбент направляют в колонны 4 и 5;

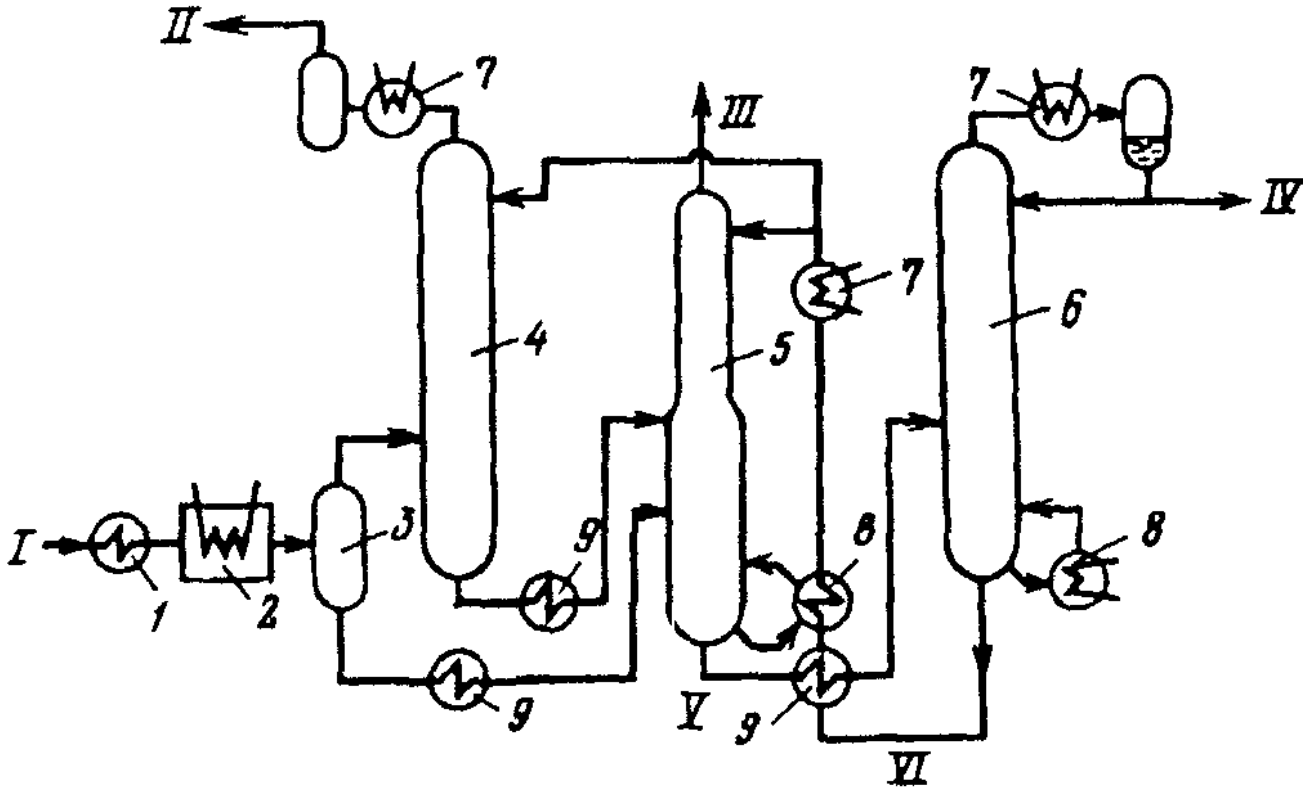


Рис.31. Принципиальная схема отбензинивания газа масляной абсорбцией:

1,2- охладители газа; 3 - сепаратор; 4 - абсорбер; 5 - абсорбционно-отпарная колонна; 6 - десорбер; 7 - холодильники; 8 - ребойлеры; 9 - теплообменники; I и II - исходный и отбензиненный газы; III - газ дестанизации; IV - ШФЛУ; V и VI - насыщенный и регенерированный абсорбент.

Низкотемпературная абсорбция (НТА)

Снижение температуры охлаждения газа перед входом в абсорбер и в самом абсорбере - один из действенных путей повышения степени извлечения тяжелых углеводородов из газа. Это позволяет уже до абсорбера в сепараторе 3 сконденсировать и отделить большее количество сжиженных углеводородов, снизить нагрузку абсорбера и углубить извлечение остающихся в газе углеводородов $C_2 - C_5$ в самом абсорбере. Характерный режим работы таких установок низкотемпературной абсорбции (НТА) следующий: температура в абсорбере $-20 \div -60$ °С, давление (в МПа): в абсорбере 4 - 6, в АОК - 2,0-3,5, в десорбере -1-2. Степень извлечения этана составляет 20 - 50%, пропана - 80 - 99%, бутанов и выше - 100%. Широкому применению процесса НТА способствовало во многих случаях наличие высокого давления газа на выходе из скважин и возможность при этом использовать эффект дросселирования для охлаждения газа перед абсорбером. Таким образом, в этих случаях сочетаются два процесса - НТС и НТА.

Важным параметром любого процесса абсорбции является удельный расход абсорбента (кратность абсорбента), определяемый как отношение расхода абсорбента к расходу газа (в л/м³). Влияние этого параметра на степень извлечения углеводородов из газа иллюстрирует рис.32, кривые на котором построены для температуры абсорбции 20°С. Дальнейшее понижение температуры обуславливает сдвиг кривых в сторону увеличения степени извлечения в среднем на 1,0 - 1,5% на каждый градус понижения температуры абсорбции.

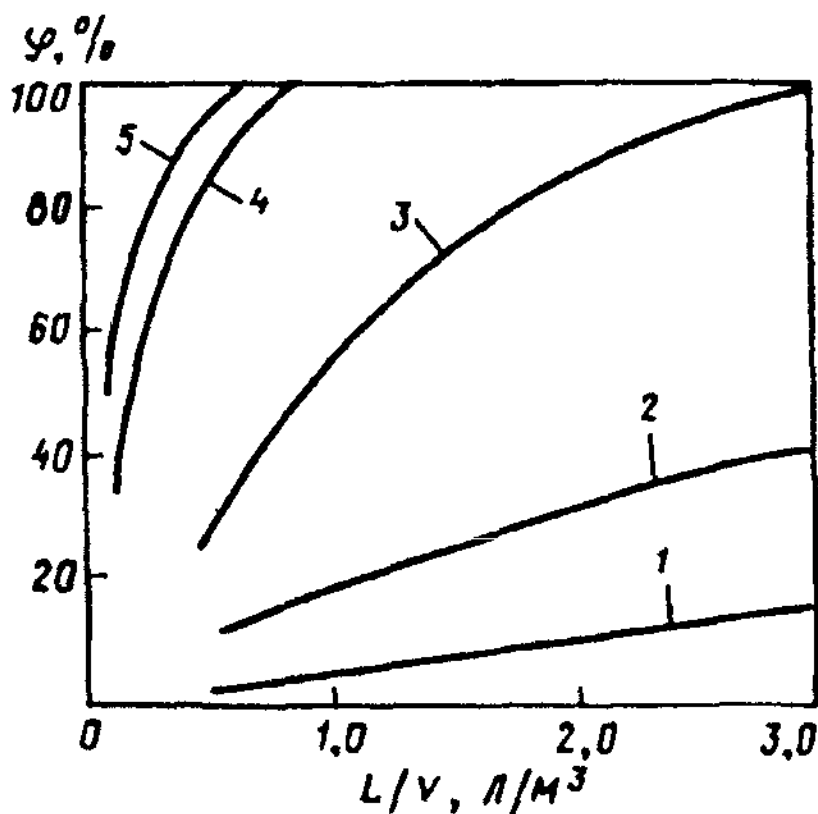


Рис.32. Зависимость степени извлечения углеводорода от кратности абсорбента (температура абсорбции 20°C, давление 7 МПа):
1-5 - соответственно метан, этан, пропан, бутан и пентан

Адсорбционный метод. При получении газового бензина адсорбционным методом в качестве адсорбента обычно применяют гранулированный активированный уголь, полученный путем термической и химической обработки природного углеродсодержащего сырья (дерева, костей и др.) или силикагель. При использовании в качестве адсорбента силикагеля основным процессом является осушка газа, а получение газового бензина - побочным. Адсорбцию проводят при пониженных температурах и повышенных давлениях. Для десорбции применяют острый или перегретый пар (в случае угля) либо сухой горячий газ (в случае силикагеля).

Газ, после охлаждения и прохождения через фильтр для очистки от капель углеводородов и механических примесей, поступает снизу в адсорбер, где происходит его отбензинивание. Далее газ поступает в подогреватель, где нагревается до 120-140°C и затем в нижнюю часть находящегося на стадии осушки адсорбера. Увлажненный газ направляется в низ десорбера, находящегося на стадии охлаждения. Смесь паров воды и углеводородов охлаждается, и сконденсированные углеводороды отделяются в сепараторе.

Способы низкотемпературной конденсации и низкотемпературной ректификации

Процесс отбензинивания газов методом низкотемпературной конденсации и ректификации включает следующие стадии:

- осушка газа;
- компримирование газа до давлений 3-7 МПа;
- охлаждение сжатого и осушенного газа до -10 – 80°C;
- разделение частично сконденсировавшегося газа на нестабильный газовый бензин и несконденсированный сухой газ.

В установке низкотемпературной ректификации жирный газ проходит через теплообменник, где охлаждается обратным потоком остаточного газа и поступает в колонну-деэтанализатор. Газы с верха колонны проходят через пропановый холодильник, где происходит частичная их конденсация. Конденсат стекает в рефлюксную емкость, откуда насосом подается на орошение колонны. Несконденсированные газы из рефлюкс-емкости проходят через теплообменник-рекуператор и направляются в газопровод. Деэтанализированный нестабильный бензин с низа колонны отводится в товарный парк или на ГФУ.

Жирный газ поступает на установку низкотемпературной конденсации под давлением 3-4 МПа и направляется через теплообменники-рекуператоры холода из обратных потоков газа и конденсата в холодильник, где охлаждается до минус 23-35°C, а затем в сепаратор, где

происходит разделение несконденсировавшегося газа и конденсата. Газ направляется в газопровод, а конденсат поступает в деэтанализатор. Деэтанализированный нестабильный бензин с низа колонны направляется в товарный парк или для дальнейшей переработки на ГФУ. Газ в верхней части деэтанализатора частично конденсируется в пропановом холодильнике, после чего направляется в газопровод или для использования в качестве топлива. Конденсат поступает в рефлюксную емкость и затем откачивается на орошение верха колонны. При низком содержании метана и этана в конденсате колонна деэтанализатора может работать без орошения.

Для производства искусственного холода используют обычно компрессорные холодильные машины, хладагентом в которых являются пропан, этан или фреон, а также турбодетандеры, в которых энергия расширяющегося газа рекуперирована для производства холода.

3.2. Процессы разделения углеводородных газов

Низкотемпературные процессы в газопереработке приобретают все большее значение в связи с повышающейся потребностью в таких индивидуальных углеводородах, как этан, пропан и бутаны, а также увеличивающимся спросом на сжиженные газы. Процессы разделения углеводородных газов основаны на различии физико-химических свойств компонентов газа. Наиболее важный показатель, влияющий на технологические параметры процессов разделения - давление насыщенных паров компонентов. Четкость разделения углеводородных газов в значительной степени определяется относительной летучестью компонентов

$$\alpha = \chi_1 p_1 / \chi_2 p_2 = k_1 / k_2$$

где χ_1, χ_2 - коэффициенты активности разделяемых компонентов; p_1, p_2 - давление насыщенных паров компонентов; k_1, k_2 - константы фазового равновесия.

Компоненты или фракции углеводородов, имеющие наибольшую разность значений летучести, разделяются с меньшей затратой энергии.

Значения относительной летучести для бинарной системы не являются постоянными, а увеличиваются с понижением температуры и уменьшаются с повышением давления. Если увеличивать давление при постоянной температуре, то в жидкую фазу будет переходить большее количество легких углеводородов, т.е. четкость разделения будет снижаться. Если же понижать температуру при постоянном давлении, то четкость разделения компонентов повышается. Тем не менее на практике разделение углеводородных газов проводят при повышенном давлении, что позволяет в большинстве случаев вести процесс при умеренном охлаждении. Но для более четкого разделения компонентов газа предпочтение следует отдавать понижению температуры. Поэтому прежде чем рассматривать основные низкотемпературные процессы разделения углеводородных газов, остановимся на основных способах получения «холода».

Способы получения «холода»

Производство "холода" на любом заданном температурном уровне ниже температуры окружающей среды осуществляется в системах, реализующих тот или иной холодильный цикл. В современных процессах газопереработки используются различные холодильные циклы, позволяющие получить температуры от близких к температуре окружающей среды до температуры жидкого гелия.

В настоящее время в низкотемпературных процессах используются технологические схемы:

с внешним холодильным циклом, когда применяются специальные вещества — хладагенты, совершающие круговой процесс в холодильном цикле; при этом могут использоваться не только однокомпонентные хладагенты (пропан, этан, этилен, аммиак и т.д.), но и многокомпонентные, смешанные (например, смесь легких углеводородов); для глубокого охлаждения используют каскадные холодильные циклы, которые основаны на использовании соединенных последовательно нескольких холодильных циклов с различными хладагентами, отличающимися по температурам кипения;

с внутренним холодильным циклом, когда используется непосредственное охлаждение технологических потоков путем их *дроссельного* (изохнтальпийного) или *детандерного* (изоэнтропийного) расширения;

с комбинированным холодильным циклом, например с использованием внешнего хладагента на начальном этапе с последующим дросселированием или детандированием потока.

Получение холода связано с передачей тепла от менее нагретого тела к более нагретому, в то время как самопроизвольно процесс передачи тепла может осуществляться только наоборот, от более нагретого к менее нагретому телу. Следовательно, процесс получения холода возможен только с затратой работы. В качестве переносчика тепла с низшего температурного уровня на более высокий используется рабочее вещество - хладагент, совершающее круговой процесс.

Если в качестве хладагентов используются газы с критической температурой более высокой, чем температура окружающей среды, охлаждение называется *умеренным*, если же с более низкой - это *глубокое охлаждение*.

Различие между процессами умеренного и глубокого охлаждения заключается в том, что в процессе умеренного охлаждения сжатые до определенного давления газы конденсируются, отдавая тепло окружающей среде (воздуху или воде), а в процессе глубокого охлаждения для конденсации хладагента его необходимо охлаждать до температуры более низкой, чем температура окружающей среды.

Способы получения умеренного холода

В процессе *умеренного* холода нижний температурный предел (до

минус 120°С) достигается при использовании в качестве хладагента этилена. В зависимости от способа сжатия хладагента и изменения его состояния в рабочем цикле для достижения умеренного охлаждения используют следующие холодильные установки:

- парокомпрессионные холодильные машины, в которых сжатие хладагента осуществляется поршневым, турбинным или винтовым компрессором и сжатый газ подвергается конденсации

- абсорбционные холодильные машины, в которых хладагент сжимается термокомпрессором и подвергается сжижению.

Принципиальная схема *парокомпрессионной холодильной машины* показана на рис.33.

Пары циркулирующего хладагента направляются на прием компрессора К и сжимаются в нем до рабочего давления. Сжатые пары хладагента поступают в холодильник-конденсатор ХК, где при охлаждении водой или воздухом конденсируются и поступают для доохлаждения в холодильник Х. Переохлажденный жидкий хладагент затем дросселируется в Д, в результате чего его температура понижается.

После дросселя Д хладагент направляется в испарители, где происходит его испарение за счет подвода тепла охлаждаемым потоком. Верхняя температура парокомпрессионного цикла примерно одинакова при использовании всех хладагентов, так как зависит от температуры охлаждаемой воды, и колеблется от 0 до 30°С. Нижнюю температуру цикла задают в зависимости от назначения холодильной установки. Выбор хладагента зависит от необходимого интервала температур в работе холодильной установки, т.е. от требуемого нижнего температурного предела.

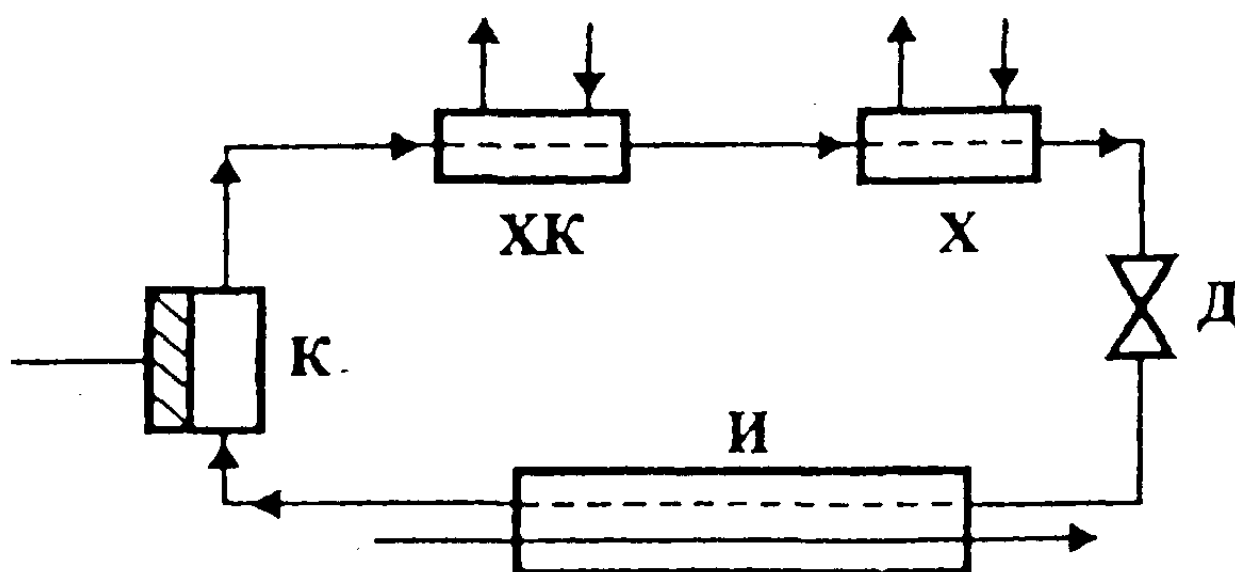


Рис.33. Схема парокомпрессионной холодильной машины

К – компрессор; ХК – холодильник-конденсатор; Х – холодильник; Д – дроссель; И – испаритель.

При выборе хладагента и температурного интервала цикла стремятся также к тому, чтобы давление насыщенных паров хладагента при нижней температуре цикла было близко к атмосферному.

В настоящее время для холодильных установок используются различные хладагенты: этан, этилен, пропан, аммиак и т.д.

Широкое применение в практике работы парокомпрессионных холодильных установок получил аммиак. При температуре 20°C давление насыщенных паров аммиака составляет 857 КПа, в то время как температура насыщения, равная минус 34°C, соответствует давлению 98 КПа. Следовательно, создание аммиачной парокомпрессионной холодильной установки на конечные температуры до минус 34°C не требует применения вакуума, что значительно упрощает ее конструкцию. Кроме того, по сравнению с другими хладагентами аммиак имеет более высокую холодопроизводительность на 1 кг хладагента. Аммиак тем не менее имеет и некоторые недостатки - токсичность и коррозионную активность, поэтому в промышленности широкое применение в качестве хладагентов находят углеводороды, в частности пропан, этан или этилен, которые, хотя и имеют более низкую холодопроизводительность по сравнению с аммиаком, но не обладают коррозионной активностью и нетоксичны.

В *абсорбционных холодильных машинах* необходимо выбрать не только подходящий хладагент, но и дешевый и доступный растворитель, в котором легко растворяется хладагент. Схемы абсорбционных циклов отличаются от парокомпрессионных способом сжатия паров хладагента после испарителя. Схема абсорбционной холодильной машины приведена на рис.34. Пары хладагента из испарителя 1 поступают в абсорбер 2, где они поглощаются растворителем, при этом предусмотрен отвод тепла абсорбции. Процесс поглощения паров хладагента аналогичен процессу всасывания паров в компрессор в схеме парокомпрессионной холодильной машины. Насыщенный растворитель из нижней части абсорбера проходит рекуперативный теплообменник 3 и насосом 4 подается в отпарную колонну с кипятильником 5. За счет подвода тепла к кипятильнику большая часть хладагента испаряется из насыщенного раствора и в виде паров под высоким давлением отводится из отпарной колонны; пары конденсируются в холодильнике-конденсаторе 6, и затем сжиженный хладагент доохлаждается в холодильнике 7, проходит через дроссель 8 и при более низкой температуре поступает в испаритель 1. Обедненный раствор хладагента из отпарной колонны с кипятильником 5 через дроссель 9 и теплообменник 3 подается в верхнюю часть абсорбера. Основная сложность в использовании абсорбционных холодильных машин - подбор соответствующей пары хладагент-растворитель, к которым предъявляются весьма жесткие требования: нетоксичность, низкая коррозионная активность, высокая взаимная растворимость и др. Первым из хладагентов в абсорбционных холодильных машинах начали

использовать аммиак, который обладает хорошими холодильными свойствами и хорошо растворим в воде, используемой в этом случае в качестве абсорбента.

Все большее применение находит система бромистый литий - вода. Исследованиями некоторых авторов показана также перспективность использования систем пропан - углеводородная жидкость.

Капитальные затраты на создание парокомпрессионных и абсорбционных холодильных машин примерно одинаковы. Преимуществом парокомпрессионных машин являются компактность и меньшая металлоемкость, а абсорбционных — простота оборудования и эксплуатации.

Способы получения глубокого холода

Для получения глубокого холода в процессах газопереработки используются:

- внутренние холодильные циклы;
- каскадные холодильные циклы;
- комбинированные холодильные циклы.

Внутренние холодильные циклы действуют за счет изоэнтальпийного (дресселирование) или изоэнтروпийного (детандеры) расширения газового потока.

В дрессельных холодильных циклах используется эффект Джоуля - Томсона. Эти циклы эффективны при больших перепадах давления на дресселе. В условиях небольших перепадов давления более эффективно расширение газа в детандерах. На практике используют два основных способа расширения газа - процесс дресселирования предварительно сжатого и охлажденного газа и процесс расширения с отдачей внешней работы.

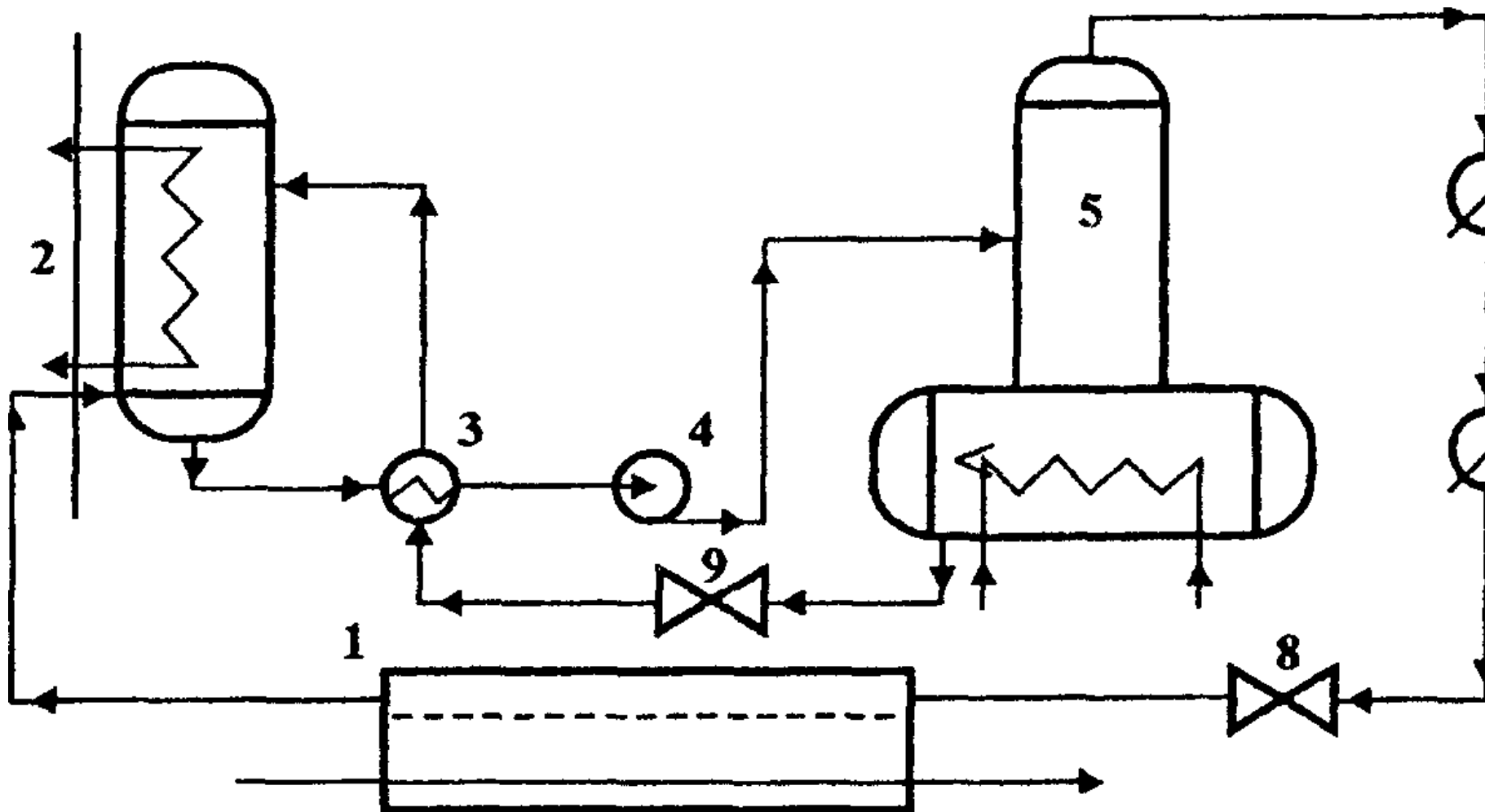


Рис.34. Схема абсорбционной холодильной машины

1 – испаритель; 2 - абсорбер; 3 – рекуперативный теплообменник; 4 – насос; 5 – отпарная колонна; 6 – холодильник-конденсатор; 7 – холодильник; 8,9 – дроссель.

Эффект снижения давления струи газа или жидкости в процессе протекания через сужение называется *дросселированием*. Процесс расширения газа путем дросселирования является изэнтальпийным и необратимым.

Газ с давлением p_1 и температурой T_1 , изотермически сжимается в компрессоре К до давления p_2 . Сжатый газ, пройдя дроссельное устройство Д, расширяется до первоначального давления p_1 , при этом его температура снижается до T_2 . Расширение в дросселе происходит при постоянной энтальпии. Охлажденный газ нагревается в теплообменнике Т-О до первоначальной температуры, отнимая тепло от охлаждаемого потока.

Принципиальная схема дроссельного расширения показана на рис.35а.

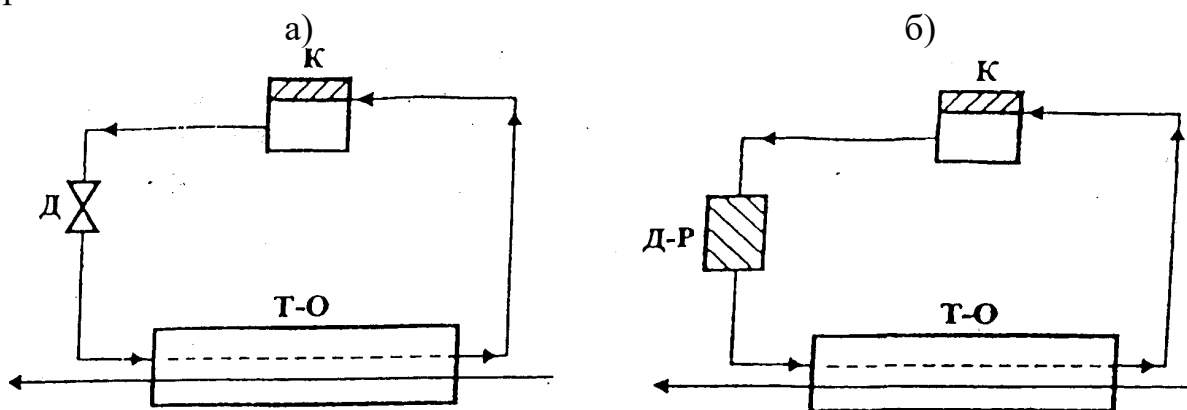


Рис.35. Схемы дроссельного (а) и детандерного (б) расширения сжатого газа
К - компрессор, Д – дроссель, Д-Р — детандер-расширитель, Т-О – теплообменник

Холодопроизводительность дроссельного цикла равна разности энтальпии газа до и после изотермического сжатия в компрессоре, т.е. работе сжатия в компрессоре в тепловых единицах.

Процесс расширения газа с отдачей внешней работы осуществляется в специальных машинах-детандерах. Название *детандер* происходит от французского слова *detendre* - расширять сжатое. Теоретически этот процесс может быть полностью обратимым, т.е. протекать при постоянной энтропии. Схема детандерного расширения показана на рис. 35б. Газ засасывается компрессором К при давлении p_1 и температуре T_1 , и изотермически сжимается до давления p_2 . Сжатый газ расширяется в детандере до первоначального давления p_1 . Теоретически расширение в детандере происходит при постоянной энтропии, и газ должен охладиться при этом до температуры T_2 . В действительности процесс в детандере несколько отклоняется от адиабатического. Расширительные машины делятся на два основных класса:

- машины статического (объемного) действия, в которых расширение газа происходит в переменном объеме под воздействием поршней

с возвратно-поступательным или вращательным движением. В технике глубокого охлаждения из машин этого класса наибольшее распространение получили одноступенчатые поршневые детандеры. Иногда используют ротационные или винтовые;

- поточные машины динамического действия, в которых расширение газа происходит в результате его движения через системы неподвижных направляющих каналов и межлопаточных каналов. Это турбодетандеры. Рабочей средой в детандерах является газ. Работа в турбодетандерах создается в результате взаимодействия потока газа с кольцевыми лопаточными решетками, т.е. системами лопастей, расположенных вокруг оси вращения. Основное назначение вращающихся лопаточных решеток состоит в изменении энергетического уровня рабочей среды, что достигается изменением момента количества движения протекающего газа. Возникающий при этом момент сил, действующий на лопатки вращающейся решетки, определяет передаваемую внешним телам работу, называемую технической.

Ступень турбодетандера образует два основных рабочих элемента - неподвижный направляющий аппарат (сопловый аппарат) и вращающееся рабочее колесо.

Рабочий процесс в ступени турбодетандера протекает следующим образом: сжатый газ с небольшой скоростью подводится к направляющему аппарату, в котором скорость потока значительно увеличивается с соответствующим понижением давления и энтальпии, затем газ проходит по межлопаточным каналам рабочего колеса, передавая с помощью лопаток свою энергию на вал машины; расширенный и охлажденный газ выводится из машины и направляется к потребителю холода. Механическая энергия с вала машины тоже должна быть отведена.

Таким образом, направляющий аппарат служит для полного или частичного преобразования потенциальной энергии сжатого газа в кинетическую, а рабочее колесо - для преобразования энергии газа (в общем случае и потенциальной, и кинетической) в механическую работу, передаваемую внешним телам.

Итак, принцип действия турбодетандера заключается в осуществлении процесса расширения газа с совершением внешней работы путем полного или частичного преобразования энергии сжатого газа в кинетическую энергию в направляющем (сопловом) аппарате и последующего преобразования энергии газа в механическую работу во вращающемся рабочем колесе. Этот процесс сопровождается понижением энтальпии газа, т.е. получением холода и передачей внешнему потребителю механической энергии.

Каскадные холодильные циклы представляют собой последовательно соединенные парокомпрессионные машины с различными хладагентами, отличающимися по температурам кипения. Принцип взаимодействия последовательно соединенных парокомпрессионных холодильных машин заключается в том, что хладагент, сжижающийся при

более высокой температуре, служит для конденсации паров труднее конденсируемого хладагента. Например, в стандартном каскадном холодильном цикле, предназначенном для сжижения природного газа, обычно применяют три ступени. На первой ступени в качестве хладагента используют пропан, фреон или аммиак, на второй - этан или этилен, на третьей - метан или природный газ. Принципиальная схема каскадного холодильного цикла показана на рис.36.

Пары хладагента первой ступени, например пропана, конденсируются водой или воздухом и после расширения в дроссельном устройстве поступают в испаритель И-1 для конденсации паров хладагента второй ступени, например этана. Сконденсированный хладагент второй ступени после дросселирования поступает в И-2 на конденсацию хладагента третьей ступени, например природного газа. Несконденсированный газ из сепаратора С-1 поступает в теплообменник Т-2 для рекуперации холода, а затем в компрессор К-3 для сжатия.

Основное преимущество каскадных циклов - низкий расход энергии. Однако они требуют большое количество оборудования и более сложное управление потоками.

Основные низкотемпературные процессы разделения углеводородных газов

Все низкотемпературные процессы, используемые для разделения углеводородных газов, подразделяются на четыре группы: низкотемпературная абсорбция, низкотемпературная конденсация, низкотемпературная ректификация и низкотемпературная адсорбция.

Низкотемпературная абсорбция (НТА) основана на различии в растворимости компонентов газа в жидкой фазе при низких температурах и последующем выделении извлеченных компонентов в десорберах, работающих по полной схеме ректификации.

Низкотемпературная конденсация (НТК) - это процесс изобарного охлаждения газа (при постоянном давлении) до температур, при которых при примененном давлении появляется жидкая фаза с последующим разделением в сепараторах газовой и жидкой фаз. Высокой четкости разделения углеводородных газов путем однократной конденсации и последующей сепарации добиться практически невозможно. Поэтому современные схемы НТК включают колонну деэтанзации или деметанизации, которая предназначена для отделения этана из пропан-бутановой фракции (деэтанизаторы) или метана из фракции C_{2+} (деметанизаторы).

Низкотемпературная ректификация (НТР) основана на охлаждении газового сырья до температуры, при которой система переходит в двухфазное состояние, с последующим разделением образовавшейся газожидкостной смеси без предварительной сепарации в тарельчатых или насадочных ректификационных колоннах.

Низкотемпературная адсорбция (НТ-адсорбция) основана на

различной способности компонентов газа адсорбироваться на твердых поглотителях. Различие между методами низкотемпературной конденсации и ректификации заключается в последней стадии: в методе низкотемпературной конденсации на разделение направляется только конденсат, а в методе низкотемпературной ректификации — вся паро-жидкостная смесь.

Процесс низкотемпературной конденсации по сравнению с низкотемпературной ректификацией требует меньших расходов тепла, холода и затрат на строительство установок. Он осуществляется в аппаратах меньшего объема. Однако, метод низкотемпературной ректификации позволяет более глубоко извлекать пропан из газа и проводить разделение углеводородных смесей с получением более чистых индивидуальных углеводородов или их узких фракций.

Преимущество НТА перед НТР состоит в том, что разделение углеводородных газов можно осуществлять при умеренных температурах, используя в качестве источника холода, например, пропановые испарители, применение которых в НТР оказывается недостаточным. Однако четкость разделения компонентов газа в процессе НТА ниже, чем в НТР.

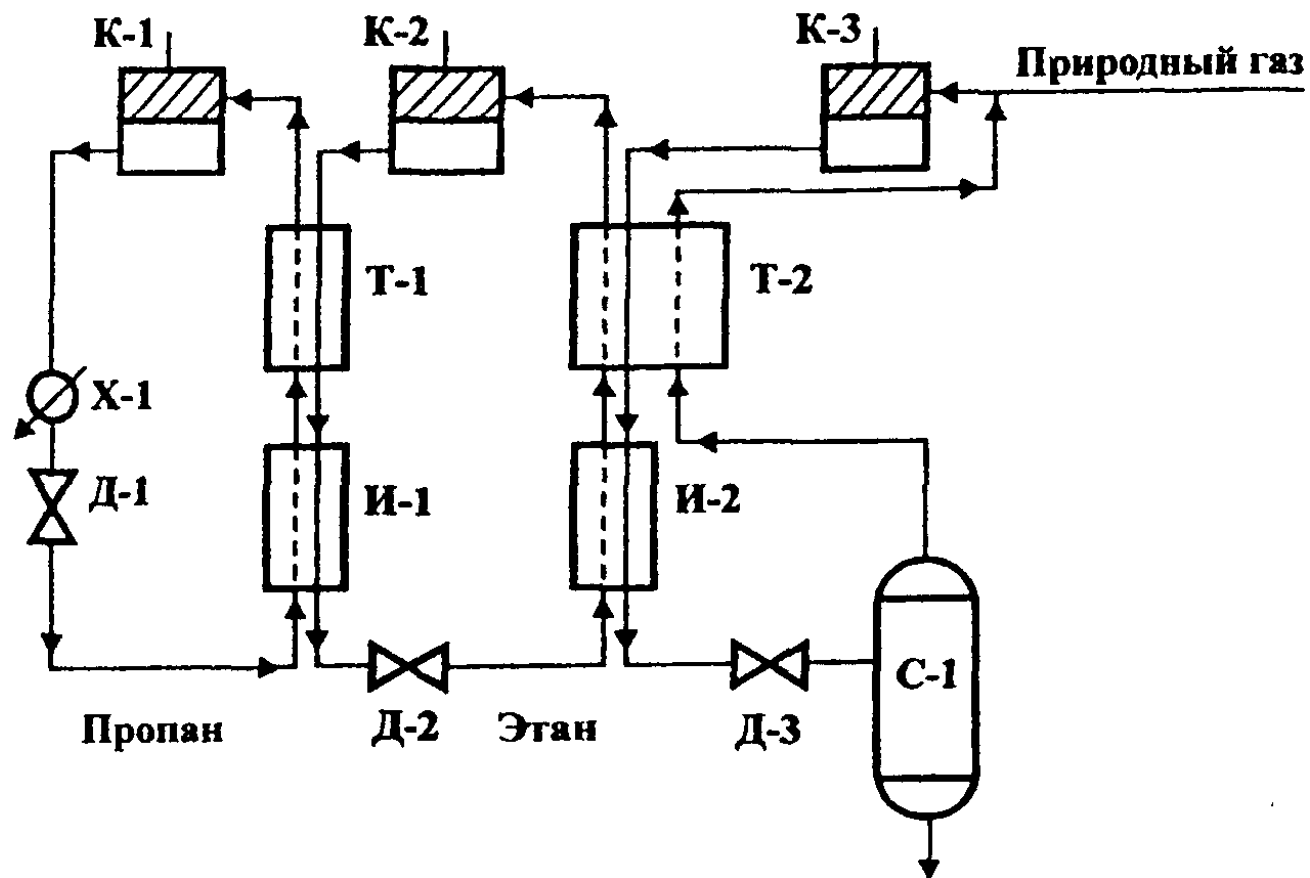


Рис. 36. Схема каскадного холодильного цикла:

К-1, К-2, К-3 - компрессоры первой, второй и третьей ступеней соответственно; Х-1 - холодильник-конденсатор; Т-1, Т-2 - теплообменники; И-1, И-2 - испарители; Д-1, Д-2, Д-3 - дроссели; С-1 – сепаратор.

Низкотемпературная абсорбция

На начальных этапах развития низкотемпературной абсорбции этот процесс отличался от традиционных способов абсорбции только низкими температурами. По мере эксплуатации установок НТА был разработан ряд технических решений по совершенствованию технологического и конструктивного оформления основных узлов схемы НТА, реализация которых позволила значительно повысить технико-экономические показатели процесса низкотемпературной абсорбции.

Технологические схемы НТА состоят из:

- блока предварительного отбензинивания исходного газа, представляющего собой блок низкотемпературной конденсации;
- блока НТА, где происходит доизвлечение углеводородов из газа, прошедшего блок НТК.

Схема НТА может быть использована для извлечения этана и более тяжелых углеводородов из газов различного состава.

На эффективность процесса НТА оказывают влияние следующие факторы: температура и давление процесса; состав исходного сырья и требуемое качество продуктов; число теоретических тарелок в абсорбционных и ректификационных колоннах; природа и физико-химические свойства используемого абсорбента и др.

Опыт эксплуатации НТА показал, что применение пропанового холодильного цикла с изотермой испарения пропана от минус 30 до минус 40°С позволяет при соответствующем расходе абсорбента обеспечить извлечение 40-50 % этана, до 95 % пропана и 100 % газового бензина.

Давление в абсорбционных аппаратах на отечественных установках НТА по разделению природных газов поддерживается до 5,5 МПа, при переработке нефтяных газов - до 4 МПа. Повышение давления в абсорбере приводит к увеличению извлечения легких компонентов газа, в результате чего возрастает нагрузка на верхнюю часть абсорбционно-отпарной колонны (АОК) и увеличиваются потери пропана и более тяжелых углеводородов сухим газом АОК.

Понижение температуры абсорбции приводит к повышению степени конденсации всех углеводородов, но скорость увеличения степени конденсации для тяжелых компонентов газа выше, чем для легких. Поэтому при низких температурах, варьируя остальные показатели процесса, можно достигать большей четкости разделения компонентов газа.

Снижение температуры и повышение давления в абсорбционных аппаратах установок НТА позволяют использовать низкомолекулярные абсорбенты (молекулярная масса 80-120) и обеспечить реализацию процесса при более низком удельном расходе абсорбента.

Поскольку процесс абсорбции экзотермичен, на установках НТА существует проблема теплосъема по высоте абсорбера. Наибольший экзотермический эффект наблюдается в верхней и нижней частях

абсорбера, так как наверху поглощается основная масса метана и этана, а внизу - бутана и более тяжелых углеводородов. Тепло абсорбции нежелательных компонентов (метана и этана) больше, чем целевых компонентов (пропана и выше), поэтому извлечение метана и этана приводит к повышению средней температуры абсорбции и снижению эффективности процесса разделения газов.

Для нормализации теплового режима и повышения эффективности процесса предложены различные технологические и конструктивные решения: съем тепла по высоте абсорбера за счет промежуточного охлаждения насыщенного абсорбента в выносных теплообменниках, охлаждение насыщенного абсорбента в теплообменниках, расположенных внутри абсорбера; насыщение регенерированного абсорбента легкими углеводородами за пределами абсорбера со съемом тепла абсорбции перед подачей абсорбента в абсорбер. Последний вариант представляется наиболее перспективным, так как значительно снижает растворимость этих компонентов в процессе абсорбции и одновременно обеспечивает съем тепла абсорбции.

Опыт эксплуатации установок НТА показывает, что можно уменьшить выделение тепла не только вверху колонны, но и внизу абсорбера, что позволит повысить степень извлечения целевых компонентов. Для этого необходимо производить отбензинивание газа за пределами абсорбера либо насыщенным абсорбентом, стекающим с нижних тарелок абсорбера, либо методом НТК. На установках НТА для повышения эффективности процесса используют либо одновременно узел предварительного насыщения абсорбента и узел предварительного отбензинивания сырого газа, либо один из этих способов.

Таким образом, определились следующие основные направления совершенствования процесса НТА:

- снижение температуры потоков, поступающих в абсорбер;
- повышение давления в блоке низкотемпературной конденсации (охлаждения) и абсорбции газа;
- насыщение регенерированного абсорбента этаном и (или) метаном за счет смешения абсорбента с сухим газом абсорбера и (или) АОК;
- использование низкомолекулярных абсорбентов;
- осуществление процессов абсорбции и десорбции с регулируемым по высоте аппарата теплосъемом и т.д.;
- предварительное отбензинивание сырого газа за пределами абсорбера.

Низкотемпературная конденсация

Процесс низкотемпературной конденсации начал развиваться в 1960-е годы, когда повысился спрос на этан – важное сырье для ряда нефтехимических процессов. Это потребовало перейти на низкие температуры охлаждения газа для увеличения степени извлечения из него

этана (и соответственно - более тяжелых углеводородов). Это, в свою очередь, позволило наряду с эффектом дросселирования применять искусственное охлаждение с использованием пропанового холода (для охлаждения до -70°C) или каскадного холодильного пропан-этанового цикла, с помощью которого стало возможным извлечь из газа 85 -87% этана, почти полностью (99%) - пропан и 100% всех остальных углеводородов.

В процессе низкотемпературной конденсации охлаждение продолжают до заданной степени конденсации газовой фазы, которая определяется необходимой глубиной извлечения целевых компонентов. Для этого задают конечную температуру процесса охлаждения. Эта температура достигается путем подвода расчетного количества холода.

Для того, чтобы задаться конечной температурой охлаждения газового потока, необходимо определить температуры фазовых переходов при выбранных значениях давления. Для индивидуального вещества существует критическая точка, которой соответствуют критические температура $T_{кр}$ и давление $P_{кр}$. Это максимальные значения температуры и давления, при которых еще возможно существование двух фаз. При температуре выше критической существует только одно фазовое состояние, и никакими сочетаниями других параметров перевести его в двухфазное состояние невозможно. Следовательно, процессы частичного или полного сжижения однокомпонентного газа можно осуществить только после предварительного охлаждения газа до температуры ниже критической.

На практике чаще приходится иметь дело с многокомпонентными газовыми смесями, в которых критические области наблюдаются в широком диапазоне параметров в зависимости от состава.

Если процесс конденсации осуществляется при давлении и температуре ниже критических значений компонентов, которые подлежат конденсации, то одновременно с конденсацией этих компонентов имеет место частичная конденсация даже тех компонентов, у которых критическая температура ниже, чем температура смеси. Это обусловлено тем, что углеводородные газы способны растворяться в углеводородных жидкостях. Например, смесь, состоящая из метана (молярная доля 10 %) и пропана (молярная доля 90 %), может быть полностью сконденсирована при охлаждении газовой смеси до 10°C при давлении 2,0 МПа . Таким образом, метан, критическая температура которого $T_{кр} = -82^{\circ}\text{C}$, в присутствии пропана превращается в жидкость при температуре существенно выше критической.

Растворение газа в жидкости, так же как и конденсация, сопровождается выделением тепла. Значение тепла растворения незначительно отличается от значения тепла конденсации. По мере снижения температуры увеличивается количество образовавшейся жидкости и изменяется ее состав: жидкость обогащается легколетучими компонентами. Одновременно легколетучими компонентами обогащается и паровая фаза по мере конденсации тяжелых компонентов. При дальней-

шем охлаждении смеси этот процесс будет продолжаться до полной конденсации паровой фазы. Поэтому в процессах разделения углеводородных газов задаются конечной температурой охлаждения, позволяющей получать заданную степень конденсации.

Одной и той же степени конденсации исходного газа можно достигать различными комбинациями значений температуры и давления. С повышением давления в системе степень конденсации при постоянной температуре увеличивается, а избирательность процесса снижается. Интенсивность изменения степени конденсации не прямо пропорциональна изменению давления и температуры. В области низких давлений степень конденсации быстро меняется с изменением давления. При дальнейшем увеличении давления интенсивность конденсации снижается. Аналогичное влияние оказывает изменение температуры: наиболее интенсивно степень конденсации увеличивается с понижением температуры до определенного значения (в зависимости от состава газа), ниже которого скорость конденсации замедляется.

Таким образом, степень конденсации углеводородов можно увеличивать двумя способами: повышением давления при постоянной температуре или понижением температуры при постоянном давлении. Однако процесс конденсации в этих случаях имеет свои особенности. При росте давления при постоянной температуре повышение степени конденсации происходит одновременно с ухудшением четкости разделения углеводородов, так как в жидкую фазу вместе с тяжелыми компонентами переходит значительное количество легких компонентов. В случае понижения температуры при постоянном давлении увеличение степени конденсации сопровождается повышением четкости разделения легких и тяжелых компонентов, что объясняется большей разностью значений летучести компонентов смеси в области низких температур. Поэтому для получения чистых индивидуальных компонентов газа, или узких фракций углеводородов, целесообразно проводить процесс при умеренном давлении и низких температурах, а также использовать сочетание низкотемпературной конденсации с последующей дегидратацией или дегидратацией образовавшейся жидкой фазы в ректификационных колоннах для удаления растворенных в ней легких компонентов.

Таким образом современные схемы установок НТК включают следующие узлы: компримирование газа (при необходимости) до заданного давления; осушка газа; охлаждение газа для образования двухфазной системы; сепарация двухфазной системы; дегидратация (дегидратация) образовавшейся жидкой фазы.

Схемы НТК классифицируют по числу ступеней конденсации и источников холода.

По числу ступеней конденсации схемы НТК подразделяют на одно-, двух- и трехступенчатые. После каждого процесса однократной конденсации осуществляется сепарация образовавшейся двухфазной смеси с выводом жидкой фазы.

Принципиальная схема типичной установки НТК с турбодетандером показана на рис. 37.

Предварительно осушенный газ I захлаживается в рекуперативных теплообменниках 8 и после отделения от него в сепараторе 2 сконденсированных углеводородов через турбодетандер 3 поступает в разделительную колонну 4.

В нее же после одного из теплообменников поступает смесь сконденсированных углеводородов из сепаратора 2. Снизу колонны отбирают смесь всех сконденсированных углеводородов от этана и выше, а деэтанализованный газ сверху колонны, пройдя теплообменники 8, сжимается в турбодетандере энергией расширяющегося газа из сепаратора 2 и затем подается потребителю. Смесь углеводородов III (ШФЛУ) направляется на газофракционирующую установку, где от нее отбираются этановая фракция [содержание этана 87-90% (мольн.)] и фракции остальных, более тяжелых углеводородов.

Низкотемпературная ректификация

Низкотемпературная ректификация - это процесс разделения газовых смесей при низких температурах.

Процесс низкотемпературной ректификации термодинамически более выгоден, чем процесс абсорбции. Схема НТР эффективнее схемы НТА и аппаратное оформление проще.

Принципиальное отличие схемы НТР от НТК состоит в том, что сырье, поступающее на установку после охлаждения, без предварительной сепарации подается в ректификационную колонну.

В промышленности этот метод используют в следующих процессах:

- для разделения природных и нефтяных газов;
- для получения гелия, водорода, дейтерия, оксида углерода;
- для разделения воздуха с целью получения кислорода, азота и инертных газов (неона, криптона, ксенона, аргона);
- для очистки некоторых газов.

Как правило, низкотемпературная ректификация позволяет провести разделение с меньшей затратой работы, чем при других способах, и получить чистые продукты.

В технологической схеме процессу низкотемпературной ректификации предшествует низкотемпературная конденсация без отделения газовой фазы с подачей сырья в ректификационную колонну в двухфазном состоянии.

Перевод газов в жидкость осуществляется при охлаждении их до температур ниже температуры кипения.

Конструктивное оформление установок низкотемпературной ректификации имеет ряд особенностей:

- в схемах низкотемпературной ректификации используются внешние или внутренние холодильные циклы;
- для подвода тепла в куб колонны используются кипятильники,

расположенные непосредственно под колонной, в которых теплоносителем служит подаваемое на разделение сырье, либо ребойлеры, в змеевик которых подается сырьевой поток, а тепло в колонну поступает с паровой фазой, выделенной в ребойлере из кубового продукта колонны;

-ректификационная колонна может не иметь холодильника-конденсатора для верхнего продукта и работать как колонна исчерпывания, например на установках разделения воздуха, когда практически невозможно подобрать охлаждающий агент для конденсации паров такого низкокипящего компонента, как азот.

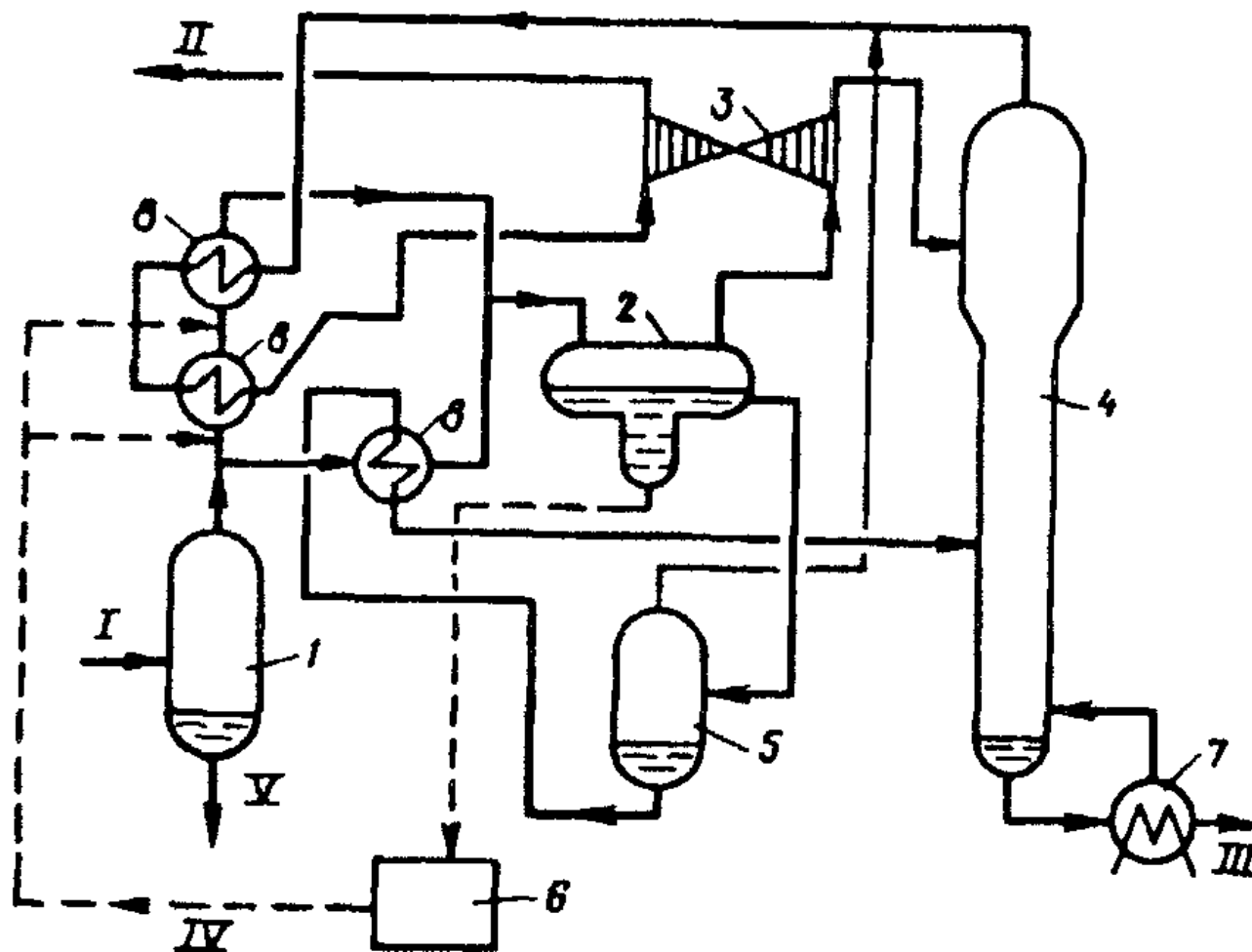


Рис.37. Принципиальная схема процесса низкотемпературной конденсации (НТК):

1,2- сепараторы 1-й и 2-й ступеней; 3- турбодетандер; 4- ректификационная колонна; 5 - выветриватель конденсата; 6 - блок регенерации ингибитора гидратообразования; 7 -ребойлер; 8 - теплообменники; I и II - исходный и отсепарированный газ; III - ШФЛУ; IV- ингибитор гидратообразования; V- конденсат сырого газа.

В зависимости от принципиальной схемы установки низкотемпературной ректификации ректификационные колонны подразделяют на ректификационно-отпарные и конденсационно-отпарные.

В ректификационно-отпарных колоннах газовый поток охлаждается последовательно в теплообменнике обратным потоком сухого газа и в холодильнике, в результате чего он переходит в двухфазное состояние (частично конденсируется) и без предварительной сепарации подается в среднюю часть колонны. Верхний продукт колонны проходит через конденсатор-холодильник и поступает в рефлюксную емкость, где отделяется газовая фаза, а сконденсировавшиеся углеводороды возвращаются в качестве орошения в верх колонны.

Для охлаждения сырьевого газового потока в схему может быть включен либо холодильник с внешним хладагентом -пропаном, этаном и т.д. либо дроссели и турбодетандеры для получения холода за счет расширения технологических потоков.

Во втором случае газовый поток после охлаждения с частичной конденсацией обратным потоком сухого газа в теплообменнике поступает в сепаратор на разделение (рис.38). Газовая фаза из сепаратора поступает в турбодетандер, где в следствие расширения охлаждается, а жидкая фаза проходит через дроссель. Перепад давления в турбодетандере и дросселе должен быть одинаковым. Затем газовая и жидкая фазы объединяются и поступают в середину колонны в качестве питания. При использовании схемы ректификации с внешним холодильным циклом требуются меньшие расходы энергии, но более высокие капитальные затраты. По второму варианту требуется больший расход энергии при эксплуатации, но ниже капитальные затраты. Схему с дросселированием и детандированием технологических потоков целесообразно использовать в тех случаях, когда имеется свободный перепад давления между сырьевым и сухим газом и нет необходимости дожимать газ перед подачей его в магистральный трубопровод.

В схемах разделения углеводородного газа с использованием конденсационно-отпарных колонн сырой газ охлаждается последовательно обратным потоком сухого газа (или смешивается с ним), доохлаждается в холодильниках с внешним хладагентом и поступает на разделение в сепаратор, откуда отбензиненный газ выводится с установки, а сконденсировавшиеся углеводороды поступают на верхнюю тарелку колонны. В этом случае снижается нагрузка на колонну путем отделения основного количества сухого газа в сепараторе. Поэтому можно использовать менее дорогое оборудование меньшей производительностью. Но предыдущая схема (с ректификационно-отпарной колонной) позволяет повысить четкость разделения в следствие присутствия больших количеств низкокипящих компонентов, которые повышают парциальное давление извлекаемых компонентов в жидкой фазе и ускоряют процессы

массообмена.

Более выгодна схема отбензинивания природного газа методом низкотемпературной ректификации с вводом сырья двумя потоками. Эта схема позволяет снизить энергозатраты примерно на 10 % и осуществлять процесс при более высоких температурах.

В схемах с двухпоточной подачей сырья (рис.39) одна его часть (60 %) поступает без охлаждения в среднюю часть колонны, а вторая часть (40 %) охлаждается в рекуперативном теплообменнике обратным потоком сухого газа, отводимым с верха ректификационной колонны. На входе в теплообменник в поток сырого газа впрыскивают гликоль для предотвращения гидратообразования. После теплообменника охлажденный сырьевой поток смешивается с верхним продуктом ректификационной колонны, дополнительно охлаждается в пропановом испарителе до температуры минус Гликоль за счет разности плотностей собирается в сборнике гликоля и направляется на регенерацию.

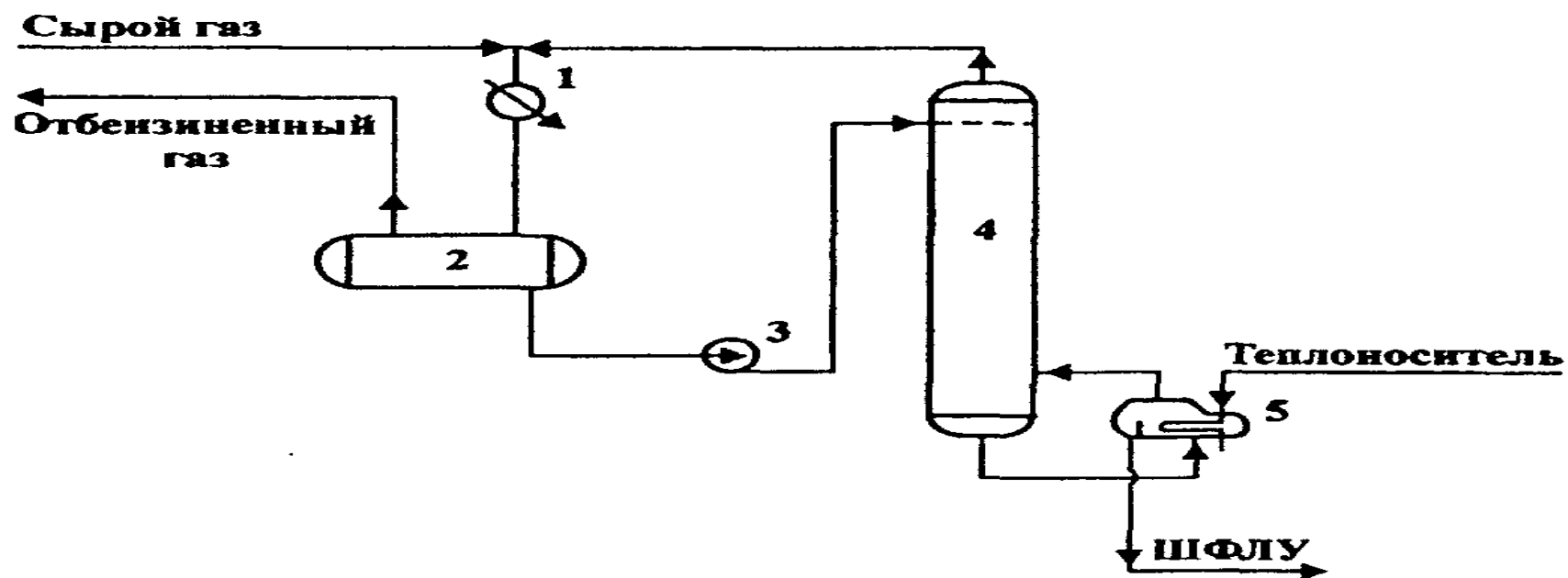


Рис.38. Схема конденсационно-отпарной колонны установки НТР:

1 - холодильник-конденсатор; 2 - сепаратор; 3 - насос; 4 - ректификационная колонна; 5 – ребойлер

26°C и, частично сконденсировавшись, поступает на разделение в трехфазный сепаратор. В нижней части сепаратора собирается гликоль и углеводородный конденсат.

Сухой газ после охлаждения сырьевого потока в рекуперативном теплообменнике направляется в магистральный трубопровод, а углеводородный конденсат из трехфазного сепаратора - на верх ректификационной колонны.

Подвод тепла в куб колонны осуществляется путем подачи паров из ребойлера, где в качестве теплоносителя при работе колонны в области низких температур может использоваться непосредственно сырьевой поток.

Для процессов ректификации природного газа с выделением этановой и метановой фракций используется более глубокое охлаждение с дросселированием и детандированием технологических потоков.

Низкотемпературная адсорбция

Низкотемпературная адсорбция (НТ-адсорбция) основана на различной способности компонентов газа адсорбироваться на твердых поглотителях. Этот процесс осуществляют в аппаратах со стационарным слоем адсорбента. Используют метод низкотемпературной адсорбции в тех случаях, когда концентрация извлекаемых компонентов в газе очень мала, вследствие чего извлечение их из газового потока другими методами весьма затруднительно, но требуется получить продукты высокой степени чистоты. В этом главное достоинство процесса. Процесс адсорбции всегда сопровождается выделением тепла – при физической адсорбции количество выделяющегося тепла составляет 10-100 кДж/моль, т.е. соизмеримо с количеством тепла конденсации поглощаемого компонента.

Адсорбция компонентов, имеющих очень низкие парциальные давления, возможна только в области низких температур. Поэтому одним из важным факторов, влияющих на эффективность процесса низкотемпературной адсорбции, является организация теплосъема в адсорбционных аппаратах.

Процессы НТ-адсорбции используются в процессах газопереработки в основном для очистки инертных газов (гелий, неон, аргон и др.) от микропримесей кислорода и азота или для очистки воздуха от CO₂. Для обеспечения хорошего теплосъема применяются адсорберы кольцевого типа или в виде кожухо-трубчатого теплообменника.

Адсорберы кольцевого типа представляют собой вертикальные аппараты, внутри которых располагается кольцевой адсорбер типа "труба в трубе", где пространство между трубами заполнено адсорбентом. Адсорбционный аппарат на внешней поверхности имеет штуцера для ввода и вывода хладагента, который циркулирует по периферии и внутри кольцевого пространства.

Адсорберы в виде кожухотрубчатого теплообменника еще более эффективны в организации съема тепла адсорбции. В этих адсорберах,

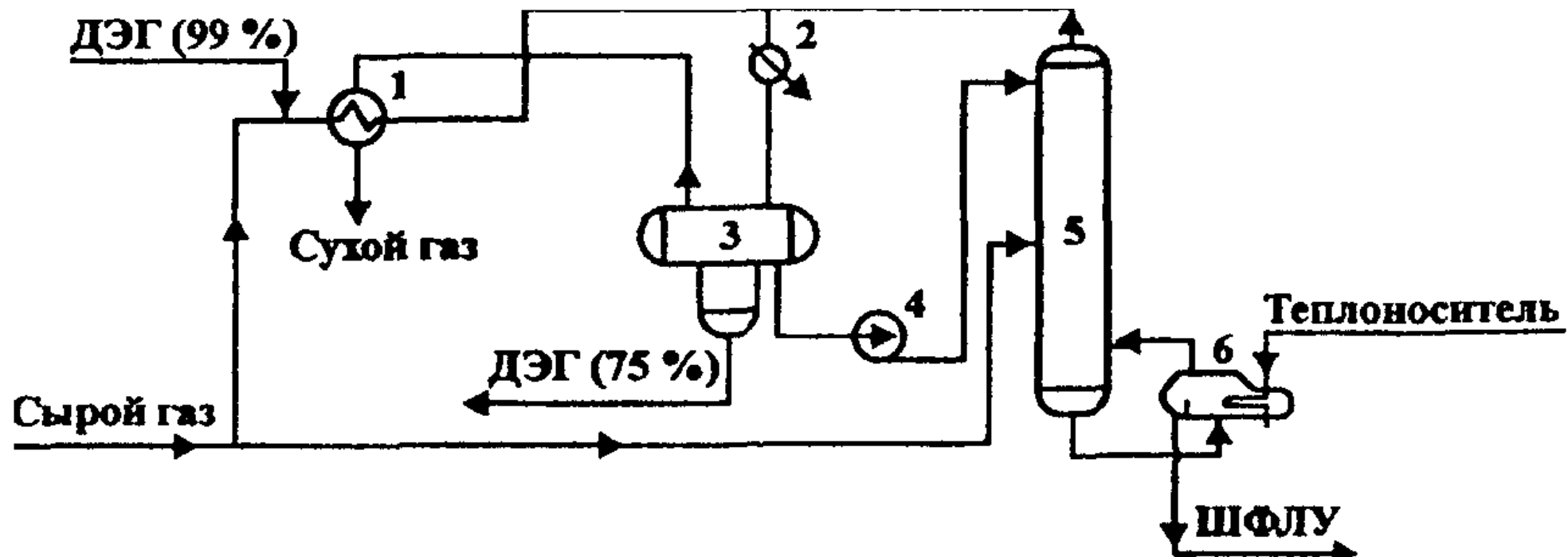


Рис.39. Схема НТР с двухпоточным вводом сырья:

1 - теплообменник; 2 - пропановый испаритель; 3 - трехфазный сепаратор; 4 - насос; 5 - ректификационная колонна; 6 - испаритель-подогреватель.

представляющих собой пучок труб малого диаметра, трубное пространство заполнено твердым поглотителем - адсорбентом, а по межтрубному пространству циркулирует хладагент.

Чередование стадий адсорбции и десорбции сопровождается значительным перепадом температур. Такие конструкции позволяют быстро охлаждать и нагревать значительное количество адсорбента и исключить температурный градиент по сечению адсорбера.

Эти процессы отличаются от всех низкотемпературных процессов разделения газов высокой избирательностью. В то же время они весьма дорогостоящие и требуют обеспечения хорошего теплосъема и четкого контроля. В связи с этим они применяются только для получения продуктов с высокой степенью чистоты, например, для тонкой очистки гелия от микропримесей и т.п. Вследствие высоких эксплуатационных затрат процессы низкотемпературной адсорбции используются при переработке газа ограниченно.

Таким образом, все перечисленные низкотемпературные процессы благодаря своим особенностям могут комплексно использоваться на различных стадиях переработки газа, особенно в тех случаях, когда она осуществляется с получением широкого ассортимента продуктов.

Мембранные методы концентрирования и разделения газов

За последние десятилетия мембранная технология разделения газовых смесей активно внедряется в промышленность. Мембранные процессы разделения основаны на преимущественной проницаемости одного или нескольких компонентов газовой смеси через разделительную перегородку – мембрану. Мембранные процессы могут быть обусловлены градиентами давления (баромембранные процессы), электрического потенциала (электромембранные процессы), концентрации (диффузионно-мембранные процессы) или комбинацией нескольких факторов.

Разделение газовых смесей проводят путем диффузионно-мембранных процессов. Диффузионный метод разделения газовых смесей имеет ряд преимуществ, основные из которых следующие:

- возможность образования промышленных газоразделительных комплексов большой производительности по перерабатываемому газу на основе одного или нескольких типов мембранных моделей, komponуемых в многократно повторяющиеся типовые блоки и установки;

- возможность организации доставки потребителям транспортабельных комплексных газоразделительных блоков полной заводской готовности;

- простота конструкции мембранных аппаратов с газоразделительными элементами на основе полимерных пленок и полых волокон;

- простота эксплуатации диффузионных газоразделительных комплексов, установок и блоков;

-снижение капитальных вложений и энергетических затрат при диффузионном газоразделении.

Собственно мембрана характеризуется двумя основными показателями в отношении компонентов газовой смеси: проницаемостью и селективностью. Проницаемость мембраны определяет ее производительность по данному компоненту, а селективность – разделительную способность. Эти свойства зависят от рабочей температуры, давления, присутствия примесей в двухкомпонентной газовой смеси и могут меняться в течение срока службы.

С помощью мембран можно осуществить разделение изомерных углеводородов, так как разветвление цепи приводит к заметному снижению проницаемости. Возможно, выделение желаемого компонента из смеси ненасыщенных углеводородов, например C_3 . Диеновые углеводороды характеризуются более высокой проницаемостью, чем парафиновые и олефиновые с тем же числом С-атомов. При применении пористых мембран для этого процесса необходимо, чтобы длина свободного пробега молекул была больше диаметра пор мембраны, т.е. частота столкновений молекул газа со стенками пор превышала частоту взаимных столкновений молекул. Поскольку средние скорости молекул обратно пропорциональны квадратному корню их масс, компоненты разделяемой смеси проникают через поры мембраны с различными скоростями. В результате смесь, прошедшая через мембрану, обогащается компонентом с меньшей молекулярной массой, а концентрат (задержанная фаза) – с большей.

При применении непористых мембран, что обычно имеет место при разделении углеводородов, оно осуществляется за счет разной скорости диффузии компонентов через перегородки. Для таких мембран проницаемость газов на 2-3 порядка ниже, чем для пористых, но селективность значительно выше.

Процесс массопереноса в таких мембранах включает стадии адсорбции, диффузии и десорбции.

Количество газа, проходящего через единицу площади поверхности сплошной перегородки в единицу времени, определяется по формуле:

$$V = K_g [(C_1 - C_2)/\delta] = K_g [(P_1 - P_2)/\delta],$$

где: C_1, C_2 и P_1, P_2 – соответственно концентрации и парциальные давления проникающего компонента в газовом потоке по обе стороны мембраны толщиной δ ; K_g – коэффициент газопроницаемости [$\text{см}^3 \cdot \text{см} / \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$] зависит от термодинамических и кинетических свойств системы газ – полимер, т.е. от растворимости газа и его диффузии в полимере.

Мембранные аппараты подразделяются на плоскокамерные, трубчатые, рулонные, с полыми волокнами.

Важную роль при разработке мембранных газоразделительных аппаратов сыграла фирма «Монсанто» Мощность установок разделения варьируется в пределах от 0,1 до 60 тыс $\text{м}^3/\text{ч}$.

По типу структуры мембраны могут быть гомогенными,

асимметричными и композиционными.

Наибольшее значение имеют ассиметричные или анизотропные мембраны, которые характеризуются высокой производительностью и селективностью. Они состоят из тонкого (толщиной 0,1-1 мкм, а в отдельных случаях 0,005 мкм) непористого полимерного материала, нанесенного на микропористую подложку (толщина ее 10-100 и более мкм)

В качестве полимерной части асимметричной мембраны используют многие полимеры – натуральный каучук, поливинилтриметилсилан, тефлон и др., а также блоксополимеры высокопроницаемых силоксанов с мономерами типа акрилатов. Первой промышленной мембраной для разделения газовых смесей типа H_2/CH_4 , H_2/N_2 была ПВТМС – плоская ассиметричная мембрана. В настоящее время на ее основе в РФ производятся промышленные установки концентрирования водорода серии МВ.

Технически решены проблемы мембранного разделения газовых смесей CO_2/CH_4 , H_2/CH_4 , H_2/N_2 , H_2/CO и др. Практически решены все проблемы выделения водорода из отходящих газов различных производств (синтез метанола, риформинг, гидроочистка и др.). Это связано с тем, что все полимеры обладают сравнительно высокими коэффициентами проницаемости по отношению к водороду и гелию, вследствие малых размеров молекул этих газов. В то же время относительно высоки во многих полимерах коэффициенты проницаемости по отношению к таким газам и парам как CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 . Имеются реальные перспективы разделения ряда углеводородных смесей, например $C_2H_4/CH_4/H_2$, C_3H_6/C_3H_8 , C_2H_4/C_3H_6 и др.

К основным проблемам, препятствующим более широкому внедрению мембранной технологии, относятся малая проницаемость и в ряде случаев низкая селективность мембран, а также необходимость высокой технологической культуры при их производстве и эксплуатации.

Крупными промышленными технологическими процессами, над которыми работают специалисты, являются:

- выделение диоксида углерода и сероводорода из природных и попутных газов;

- извлечение из природного газа гелия и его очистка гелия от примесей других газов.

3.3. Методы получения гелия из природных газов

Общая характеристика методов

Гелий - редкий по своим свойствам газ, открытый спектрально на Солнце (в 1868 г. Жансеном и Ло-Кьером), а затем на Земле (в 1895 г. Рамзаем). Концентрация гелия в природных газах невелика и колеблется от 0,001 до 3,0% (об.). Средневзвешенная концентрация гелия в мировых запасах природного газа не превышает 0,04% (об.), а к 2020 г., по

прогнозам, снизится до 0,02% (об.) Извлечение гелия считается экономически целесообразным, если его содержание в природном газе не менее 0,06 % об. (за рубежом принята норма - не менее 0,3 % об.).

Гелий – один из самых легких (после водорода) газов с плотностью 0,1785 кг/м³ при давлении 0,1 МПа и температуре 0°С. Он обладает низкой критической температурой ($T_{кр} = -267,97^{\circ}\text{C}$), высокой теплопроводностью и электропроводностью. Гелий плохо растворяется в воде и жидких углеводородах, химически инертен.

В природе существует два изотопа гелия – ³He и ⁴He, причем подавляющую долю составляет ⁴He, образующийся в результате α -распада радиоактивных элементов Земли. В сжиженном виде ⁴He имеет плотность 125,1 кг/м³ и кипит при 4,44 К (-268,9 °С).

Указанные свойства обусловили широкое применение гелия в различных областях науки и техники:

- для создания инертной газовой защитной среды при сварке алюминия, меди, титана, магния, нержавеющей стали и других металлов;
- в хроматографических газоанализаторах;
- для заполнения наблюдательных и метеорологических шаров (по причине легкости);
- в атомных реакторах с газовым охлаждением как теплопроводная среда, характеризующаяся высокой теплоемкостью, а также не подверженная воздействию радиации;
- совместно с кислородом для приготовления дыхательных смесей при лечении астмы и других заболеваний дыхательных путей;
- в кессонно-водолазных работах.

До 50% от общего количества жидкого и газообразного гелия потребляют предприятия и организации военно-промышленного комплекса.

Основное количество гелия получают сейчас из природных газов. При мировых запасах природного газа порядка 180-200 трлн м³ содержание гелия в них составляют 56-60 млрд м³. Ежегодное образование гелия в результате α -распада оценивается как 25 млн м³, причем из них около 3 млн м³ (вследствие его низкой плотности) рассеивается в космос.

Ежегодная добыча гелия составляет около 1,2 млрд м³, из чего можно заключить, что с учетом незначительного прироста его образования запасы гелия на Земле обеспечат потребности в нем в течение очень ограниченного срока – 50-60 лет.

Наиболее богатыми запасами гелийсодержащих природных газов располагают США, Россия, Алжир, Канада, Польша и Голландия. В России это Оренбургское и Астраханское месторождения, а также Башкортостан, Иркутская область, Якутия и Красноярский край.

Производство гелия в мире, превышает его потребление (отношение потребления к производству составляет в настоящее время около 80-85%). Избыток гелия закачивают в сжиженном виде в хранилища.

На экономику производства гелия оказывают влияние два основных

фактора:

- концентрация гелия в исходном газе;
- комплексность переработки газового сырья (одновременное извлечение из газа сероводорода, азота, углекислого газа, этана, пропана, бутанов, сжиженного газа значительно повышает рентабельность процесса).

Традиционно в выделении гелия используют низкотемпературные (криогенные) методы: низкотемпературные конденсация, ректификация и адсорбция. Часто в современные поточные схемы производства гелия включают блоки селективной диффузии через мембраны.

Криогенные методы основаны на способности компонентов природного газа легко конденсироваться при низких температурах. Они нашли промышленное применение, поскольку легко вписываются в систему комплексной переработки газа. Обычно большая часть пропана и практически все более тяжелые углеводороды конденсируются уже при охлаждении газа до минус 50°C. Но для получения гелия высокой чистоты (99,995 %) требуется температура конденсации азота (минус 195,8 °C). Часто на криогенных установках получают гелий-сырец (гелиевый концентрат) с содержанием гелия 50-85 %. Для получения чистого гелия из сырца используются химические, адсорбционные и каталитические методы.

Чистый гелий получают из очищенного от примесей и глубоко осушенного природного газа обычно в три стадии - выделяют гелиевый концентрат, содержащий до 80 - 90% гелия, концентрируют его до 99,98% и затем ожижают для удобства транспортирования и хранения.

Методы получения гелиевого концентрата

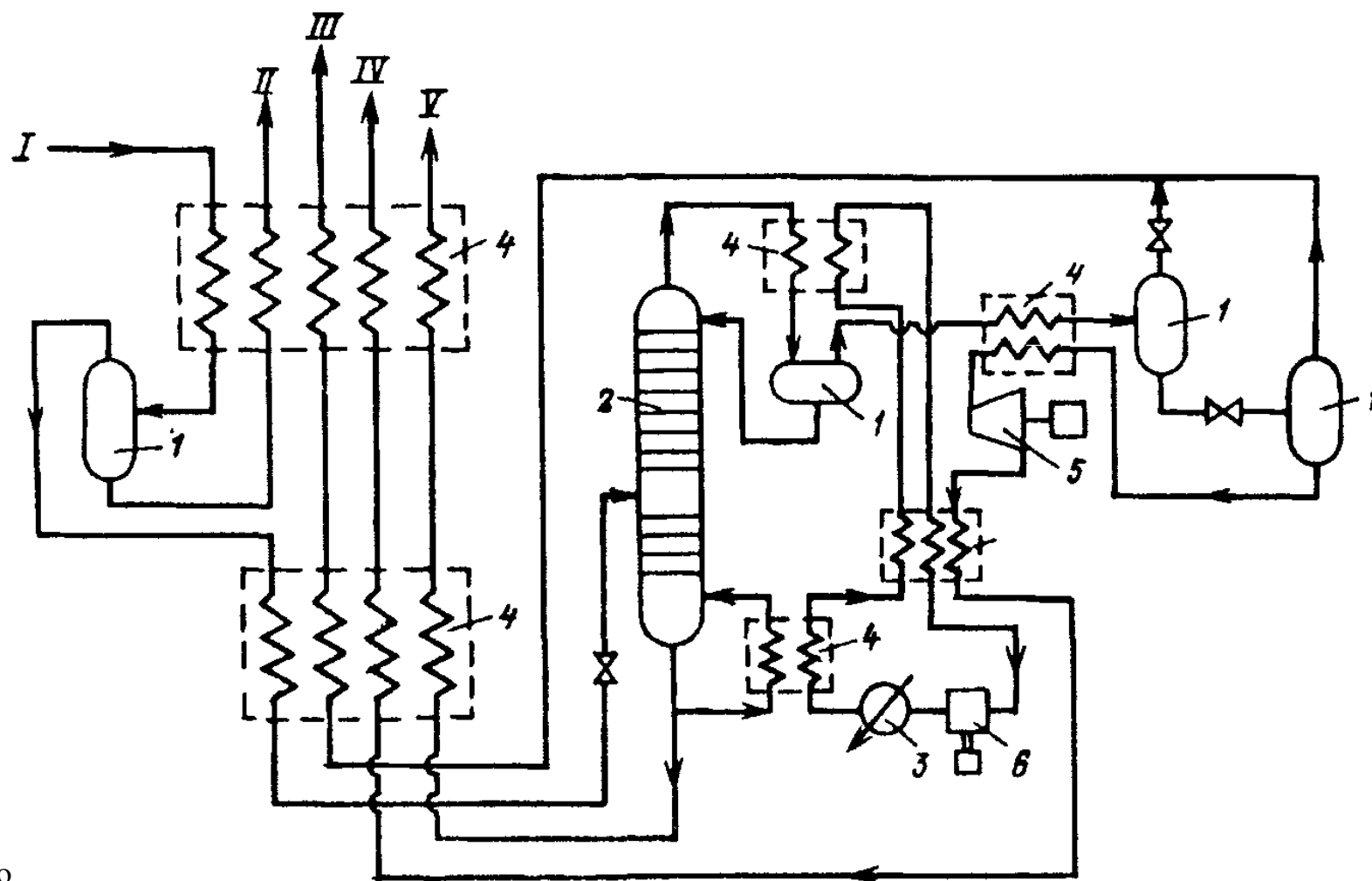
Получение гелиевого концентрата возможно четырьмя способами - криогенным, абсорбционным, путем гидратообразования и диффузией через пористые мембраны. Из этих способов только первый получил промышленное применение, а остальные по ряду причин не вышли за рамки опытно-промышленных или исследовательских работ.

Криогенный способ основан на охлаждении газа до температуры конденсации азота, при которой конденсируется и метан, а гелий остается в газовой фазе в виде концентрата. По варианту, представленному на принципиальной технологической схеме (рис.40), очищенный и осушенный газ под давлением 3,2 МПа охлаждается вначале пропаном, затем в двух рекуперативных теплообменниках (с промежуточной сепарацией) до -104°C и после дросселирования с температурой -153°C подается в колонну. Снизу этой колонны отводится в основном метан. Верх колонны охлаждается за счет рекуперации холода, отчего там поддерживается температура -191°C, при которой сверху отводится смесь гелия и азота. Эта смесь затем доохлаждается в двух рекуперативных теплообменниках и в двух сепараторах разделяется на концентрат гелия (85%) и концентрат азота (99,5%). Последний, расширяясь в

турбодетандоре 5, охлаждает верх колонны и отводится как продукт. По такому варианту извлекается около 95 - 96% гелия от его исходного содержания в газе.

Криогенные методы, несмотря на высокие эксплуатационные затраты, весьма эффективны, так как позволяют на различных стадиях выделения гелия из природного газа попутно получать ценные товарные продукты - этан, метановую фракцию и ШФЛУ.

Абсорбционный способ получения гелиевого концентрата основан на использовании активных поглотителей метана (CCl_3F , CCl_2F_2 и др.). Их поглотительная способность по метану в 10-20 раз выше, чем по гелию, а при пониженных до минус 20 - минус 30°C температурах



это

Рис.40. Принципиальная схема получения гелиевого концентрата:

1-сепараторы; 2-колонны; 3-холодильник; 4-рекуперативные теплообменники; 5 - турбодетандер; 6- компрессор. I -природный газ; II - жидкие углеводороды; III - гелиевый концентрат; IV - концентрат азота; V- сухой газ (метан-азотная смесь).

различие еще более возрастает. В итоге в газе концентрируется гелий, но получаемый при этом концентрат хуже, чем полученный криогенным способом

Способ гидратообразования основан на том, что в отличие от метана, этана, углекислого газа и азота гелий не образует с водой гидратов при низких температурах и высоких давлениях. Если при таких условиях создать интенсивный контакт воды и газа в соотношении от 20 : 1 до 100 : 1, то почти все компоненты газа перейдут в твердое состояние (гидраты), а из контактора выйдет гелиевый концентрат. Недостаток способа - потребность в больших количествах воды и усложнение последующей глубокой осушки гелиевого концентрата.

Мембранный способ основан на высокой проникающей способности гелия в сравнении с другими газами и способностью его селективно проникать (фильтроваться) через очень мелкие поры различных материалов, выполненных в виде пленок -мембран. Методы выделения гелия с помощью мембранной технологии менее энергоемки, особенно при небольшом содержании гелия, по сравнению с криогенным способом и позволяют получить не только гелиевый концентрат, но и выделить из него чистый гелий. Сущность этого способа разделения была рассмотрена в разделе, посвященном различным методам концентрирования и разделения углеводородных газов. Для применения на практике мембраны должны обладать высокой абсолютной проницаемостью для гелия и высокой селективностью, быть химически и физически стабильными, иметь высокую прочность и быть лишенными дефектов в виде микропор. Именно в этих направлениях проводятся широкие исследования для разработки и совершенствования мембранной технологии. В настоящее время за рубежом мембранные технологии нашли широкое применение. В нашей стране мембранные установки для получения чистого гелия из гелиевого концентрата в основном находятся на стадии пилотных или промышленных испытаний и на отечественных заводах пока не эксплуатируются. Однако уже получены положительные результаты испытаний, например, мембран в виде плоских пленок на основе полиэфиримида. Метод этот весьма перспективен и заслуживает более подробного рассмотрения.

Традиционный криогенный метод извлечения гелия из природного газа, описанный выше, позволяет получать продукты требуемого качества и является в настоящее время наиболее распространенным способом получения гелия. Но при низких содержаниях гелия в природном газе (0,05 - 0,08 % об.) этот метод оказывается неэффективным, так как в этом случае требуется организация многоступенчатого процесса, что значительно повышает капитальные и эксплуатационные затраты. Использование мембран для получения гелиевого концентрата с его последующей ректификацией можно существенно улучшить экономику процесса.

Учитывая все существующие требования к продуктам разделения

природных газов, для селективного извлечения гелия из обедненных газов лучше всего использовать кварцевое стекло. При этом из газа, содержащего, % об.: 0,05 He, 85 CH₄, 14,95 N₂, получается чистый (99,99 % об.) He при перепаде давления на мембранах 7,0 МПа. Основным недостатком, затрудняющим внедрение этого процесса в промышленность, является сложность изготовления аппаратуры с кварцевыми волокнами. Кроме того, несмотря на высокую селективность по гелию, удельная производительность аппарата с кварцевыми капиллярами мала.

Более эффективны производительные, хотя и менее селективные, полимерные мембраны. Фактор разделения бинарной смеси гелий - метан у большинства полимеров может достигать высоких значений, вплоть до 150 - у полиэфиримидов, 325 - у полиперфтор-2-метил-4-метил-1,3-диоксана и 1310 - у блоксополимера с тетрафторэтиленом. Перспективны также мембраны на основе ацетата целлюлозы, поликарбонатов и полисульфонов. Фактор разделения смеси гелий - азот у большинства полимеров значительно больше единицы и может достигать: 100-у ацетатцеллюлозных, 300-у фтор- и кислородсодержащих полимеров. Высокой производительностью обладают асимметричные мембраны из ПВТМС, но поскольку значение фактора разделения для этих мембран 15-20, необходим многоступенчатый процесс.

Поверхность используемых на промышленных установках мембран очень велика. Кроме того, газ поступает на разделение при высоких давлениях. Поэтому особенно важно обеспечить максимально высокую плотность упаковки мембран в аппаратах. В промышленности преимущественно используют рулонные и половолоконные модули.

Промышленные аппараты для мембранного разделения газов должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую степень упаковки, т.е. возможно большую поверхность мембран в единице объема аппарата; быть технологичными в сборке, доступными для осмотра и ремонта, надежными и работоспособными в течение длительного времени; обеспечивать равномерное распределение газовых потоков в напорном и дренажном пространстве мембранных элементов; иметь невысокое гидравлическое сопротивление и быть герметичными.

На рис.41. приведена принципиальная схема мембранной трехступенчатой установки получения гелиевого концентрата из природного газа. На этой установке использованы мембранные модули на основе полых волокон из блок-сополимера тетрафторэтилена с гексафторэтиленом.

Природный газ с низким содержанием гелия (0,06 % об.), предварительно очищенный от кислых компонентов, компримируется до давления 7 МПа, объединяется с ретантом – потоком, не прошедшим через мембрану, отводимым из мембранного аппарата второй ступени разделения, и поступает в мембранный модуль первой ступени. Ретант с первой ступени, практически не содержащий гелия, направляется к потребителю как товарный газ, а пермеат (проникающий поток, обогащенный гелием)

после компримирования до первоначального давления поступает на вторую ступень мембранного разделения. Пермеат второй ступени разделения содержит 30 % об., а пермеат третьей ступени - 90 % об. гелия.

Полученный гелиевый концентрат, содержащий остаточные количества метана, азот, водород, а также небольшие количества инертных газов (неон и т.п.), направляют на выделение чистого гелия по мембранной или криогенной технологии.

В промышленности для очистки гелия от азота, неона и микропримесей используются низкотемпературные конденсация и адсорбция - процессы, требующие как значительных энергетических затрат, так и хладагента - жидкого азота, поскольку протекают при температурах минус 175-200°С. Мембранное разделение и концентрирование газов являются альтернативой низкотемпературным методам, так как они протекают при температуре окружающей среды и невысоких давлениях. Использование мембран позволяет снизить энергоемкость процесса, сократить потери при нагреве и охлаждении технологических потоков.

Согласно результатам отечественных исследований и зарубежного опыта эксплуатации установок, весьма эффективным представляется комбинация мембранного и криогенного методов разделения: получение гелиевого концентрата (75 — 95 % об. гелия) по мембранной технологии с последующим криогенным выделением чистого гелия (сочетанием низкотемпературных конденсации и адсорбции). Такая комбинация методов позволяет на 20% снизить себестоимость товарного продукта по сравнению с традиционным криогенным способом выделения гелия.

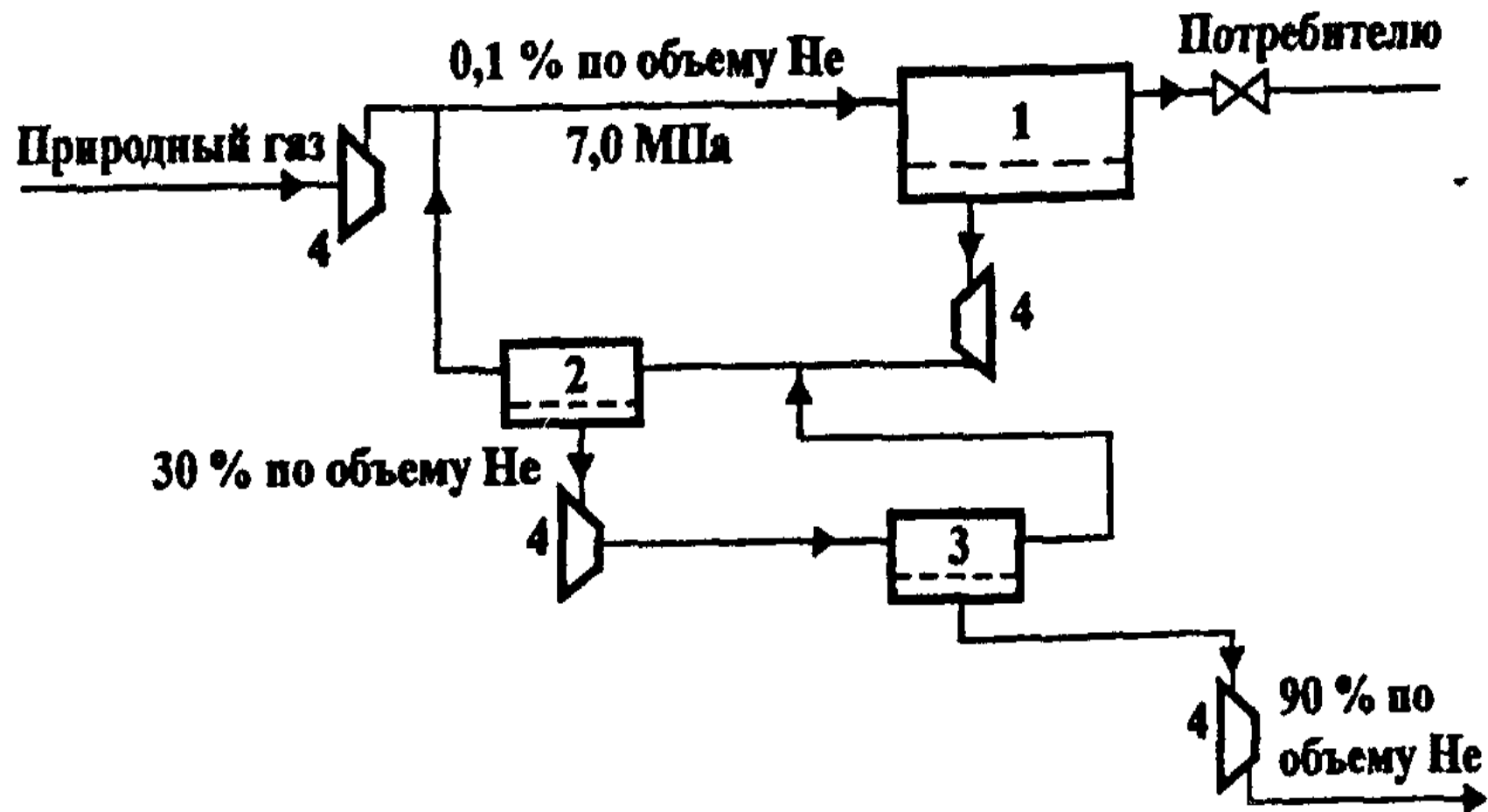


Рис.41. Принципиальная схема мембранной трехступенчатой установки получения гелиевого концентрата из природного газа: 1,2,3- мембранные аппараты соответственно первой, второй и третьей ступеней; 4 — компрессоры.

Концентрация гелия

Глубокую очистку гелиевого концентрата ведут с использованием более глубокого охлаждения, чем при его извлечении. Она сопровождается удалением из концентрата примесей водорода, азота, метана и др. Такое обогащение включает четыре ступени:

- очистку концентрата от примеси водорода гидрированием на специальном катализаторе;

- глубокую осушку от влаги, образующейся при гидрировании водорода, адсорбцией на оксиде алюминия;

- сжатие до 15-20 МПа и охлаждение до минус 207°С гелиевого концентрата с последующим дросселированием его и сепарацией фаз в 1 или 2 ступени (газовая фаза после такой сепарации содержит 99,5% гелия);

- адсорбционную доочистку такого концентрированного гелия активным углем, охлаждаемым жидким азотом, и получение гелия концентрацией 99,98 (% об.)

Процесс низкотемпературной адсорбции, применяемый для очистки гелия от микропримесей кислорода и азота, был рассмотрен в разделе, посвященном низкотемпературным процессам разделения углеводородных газов.

Ожижение гелия

Для перевода газообразного гелия указанной чистоты в жидкое состояние газ охлаждают вначале жидким азотом, потом направляют в турбодетандер, а затем в парожидкостный турбодетандер (или дросселируют). В результате этих процессов часть гелия переходит в жидкую фазу, которую затем доочищают (от примесей воздуха и неона) в адсорберах, размещенных непосредственно в агрегатах охлаждения. Полученный жидкий гелий заливают в сосуды Дьюара различной вместимости и транспортируют до мест потребления.

Крупнейшее в Европе производство гелия создано в Оренбурге на комбинированной установке по очистке газа и получению гелия, этана и более тяжелых углеводородов. Содержание гелия в исходном газе - 0,05 - 0,06%(об.), а годовая мощность по выработке гелия составляет 9000 тыс. м³. В 1993 г. в составе этого производства пущена установка по ожижению гелия (КГУ-500) производительностью 500 л/ч жидкого гелия (12 м³сут).

Жидкий гелий с Оренбургского ГПЗ экспортируют в Западную Европу автокриогенными контейнерами (сосуды Дьюара фирмы "Гарднер Криогеник" вместимостью 40 м³). Эти контейнеры способны сохранять в жидком состоянии гелий до 45 сут (испаряемость из них составляет 0,25% в сутки).

При разгазировании жидкого гелия из таких контейнеров получают газообразный гелий чистотой 99,0%(об.) - 30% от всего количества, чистотой 99,996%(об.) - 65% и 99,9999% - 5%.

Для хранения жидкого гелия используют криогенные хранилища. Сейчас в мире существует 10 таких хранилищ вместимостью по 120 м³, и

одно из них - в Оренбурге.

РАЗДЕЛ 4. СТАБИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Газовыми конденсатами являются; смесь тяжелых углеводородов (ШФЛУ), иногда называемая газовым бензином, выделяемая из газа перед его отправкой в магистральные газопроводы, а также жидкая смесь тяжелых углеводородов, выносимая газом из скважин в капельном виде и отделяемая от газа методом низкотемпературной сепарации.

4.1. Стабилизация газового бензина.

Полученный любым из описанных выше способов газовый бензин содержит в своем составе углеводороды от этана до гептана включительно. Как товарный продукт нестабильный газовый бензин не находит квалифицированного применения, в то время как входящие в его состав индивидуальные углеводороды — пропан, изобутан, н-бутан, изопентан и т.д., а также стабильный газовый бензин, имеют широкое применение. Выделение индивидуальных углеводородов и получение стабильного бензина осуществляют на газофракционирующих установках ГФУ. Существуют различные варианты его переработки на ГФУ. Например, возможен вариант, предусматривающий выделение этановой фракции для производства этилена, пропан-бутановой фракции, предназначенной для использования в качестве сжиженного бытового газа или моторного топлива, а также пентана для производства растворителей и смеси углеводородов от гексана и выше, направляемой на производство ароматических углеводородов каталитическим риформингом. Иногда отдельно выделяют пропан и бутан, направляемые на дегидрирование и производство полимеров, в том числе синтетических каучуков.

Газофракционирующие установки бывают двух типов: одноколонные (стабилизационные) и многоколонные. Одноколонные установки предназначены для стабилизации газового бензина и получения топливного сжиженного газа (смесь пропана и бутана). Наибольшее распространение получили многоколонные ГФУ, позволяющие получать, кроме стабильного газового бензина, индивидуальные углеводороды. Сырьем для ГФУ служит деэтанизированный нестабильный газовый бензин. На рис. 42 приведена принципиальная схема ГФУ, позволяющая получать, кроме стабильного бензина, пропан, изобутан и н-бутан.

Нестабильный газовый бензин после подогрева в теплообменнике поступает в пропановую колонну. В колонне происходит отделение товарного пропана от бутан-бензиновой смеси. Пары пропана сверху колонны конденсируются полностью, часть конденсата направляется на орошение колонны, а избыток откачивается на товарный склад. Бутан-бензиновая смесь через кипятильник и теплообменники направляется в среднюю часть бутановой колонны. В бутановой колонне происходит отделение смеси н-бутана и изобутана (верхний продукт) от стабильного

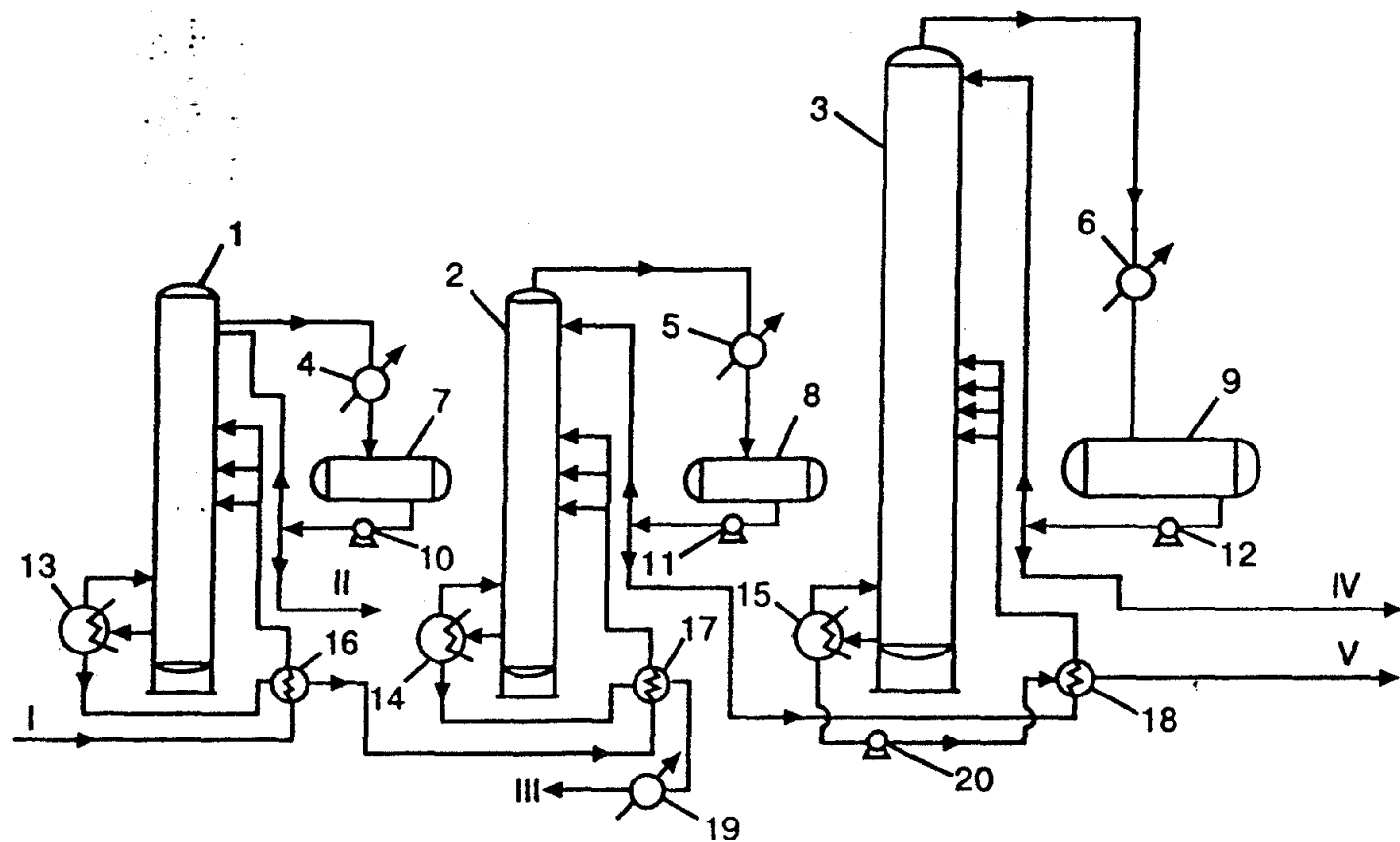


Рис.42. Технологическая схема промышленной ГФУ:

1 — пропановая колонна; 2 — бутановая колонна; 3 — изобутановая колонна; 4, 5, 6 — конденсаторы-холодильники; 7, 8, 9 — емкости орошения; 10, 11, 12, 20 — насосы; 13, 14, 15 — кипятивники; 16, 17, 18 — теплообменники; 19 — холодильник бензина. Потоки: I — нестабильный бензин; II — пропан; III — стабильный газовый бензин; IV — изобутан; V — н-бутан.

газового бензина (нижний продукт). Стабильный газовый бензин с низу колонны через кипятильник, теплообменник и холодильник направляются в товарный парк. Сконденсированный верхний продукт бутановой колонны частично направляется на орошение колонны, а избыток через теплообменник поступает в середину изобутановой колонны. В изобутановой колонне происходит разделение изобутана (верхний продукт) и н-бутана (нижний продукт).

При необходимости получения на ГФУ других индивидуальных углеводородов (н-пентана, изопентана и т.д.), в состав установки вводят дополнительные ректификационные колонны.

4.2. Стабилизация сырого газового конденсата, выносимого газом из скважины

Сырой газовый конденсат, выносимый газом в виде капельной жидкости из скважины ($10-500 \text{ г/м}^3$) по своему составу более тяжелый и содержит углеводороды от этана (в малых количествах) до додекана (C_{12}) и выше. Технология переработки этого конденсата включает процессы: стабилизации; обезвоживания и обессоливания; очистки от серосодержащих примесей; перегонки и выделения фракций моторных топлив (с последующим их облагораживанием). Иногда стабильный конденсат смешивают со стабильной нефтью, тогда последние три процесса совмещены с технологией первичной переработки нефти.

Для газовых конденсатов различных месторождений групповой и химический состав разные, но имеются следующие классификационные признаки, предусмотренные стандартом ОСТ 51.56-79: содержание общей серы, массовая доля ароматических и нормальных парафиновых углеводородов и фракционный состав.

По мере выработки газового месторождения количество выносимого из пласта конденсата уменьшается, а по составу он становится более легким. Это необходимо учитывать при проектировании технологических установок для его переработки. Газовые конденсаты стабилизируют и перерабатывают двумя методами: ступенчатой дегазацией или ректификацией в стабилизационных колоннах.

Ступенчатая дегазация – это простейший метод стабилизации, сущность которой заключается в том, что вследствие 2-3-ступенчатого сброса давления происходит однократное испарение наиболее легких компонентов, которые в виде газа отделяются от конденсата. Такая схема стабилизации конденсатов характерна для промыслов, где стабильный конденсат хранится в атмосферных резервуарах и подается затем на переработку на нефтеперерабатывающие заводы. Схема ступенчатой дегазации не позволяет обеспечить полное извлечение легколетучих углеводородов (до гексана) и поэтому они в последующем теряются (выветриваются) из конденсата второй степени в емкостях.

Стабилизация в ректификационных колоннах получила большее

распространение, так как позволяет исключить потери ценных углеводородов и предотвратить загрязнение ими атмосферы. Современные стабилизационные установки газового конденсата ректификацией включают две колонны – абсорбционно-отпарную (АОК) и стабилизационную.

4.3. Очистка газовых конденсатов от сернистых соединений.

Характеристика сернистых соединений газоконденсатов

По содержанию общей серы газоконденсаты делятся на три группы:

- бессернистые и малосернистые, содержащие не более 0,05 % масс. общей серы, эти конденсаты не подвергают очистке от сернистых соединений;
- сернистые, содержащие от 0,05 до 0,8 % масс. общей серы, необходимость очистки этих конденсатов решается в зависимости от требований к товарным продуктам;
- высокосернистые, содержащие более 0,8 % масс. общей серы, очистка таких конденсатов практически всегда необходима.

Сернистые соединения в газовых конденсатах представлены различными классами. В легких дистиллятах содержатся, в основном, алифатические меркаптаны $C_2 - C_5$ нормального и изостроения, обладающие неприятным запахом. Их извлекают из конденсатов для получения одорантов. В более тяжелых фракциях содержатся сульфиды (алифатические, циклические и ароматические) и тиофены, представленные алкилзамещенными тиофенами, бензотиофенами, нафтенобензотиофенами и др. Наличие сернистых соединений в конденсатах приводит к ухудшению термической стабильности вырабатываемых из них топлив, увеличивает их коррозионную агрессивность, приводит к выбросу в атмосферу при сгорании топлив вредных веществ, придает топливам неприятный запах.

Наиболее агрессивными сернистыми соединениями являются меркаптаны. В соответствии с современными требованиями содержание общей серы в бензине не должно превышать 0,01 % масс., а содержание меркаптановой серы – 0,001 % масс. В дизельном топливе для быстроходных двигателей соответственно 0,2 % и 0,01 %, а для городских дизельных топлив содержание общей серы должно быть не более 0,02 – 0,05 % масс. при отсутствии меркаптанов. Для реактивных топлив (РТ, ТС – 1) содержание общей серы не должно превышать 0,1 – 0,2 %, а меркаптановой серы – 0,001 – 0,003 %.

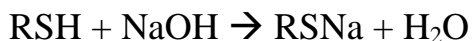
Очистка топливных фракций от меркаптанов

Основными направлениями демеркаптанизации газовых конденсатов является:

- щелочная экстракция меркаптанов с последующим использованием

- легких меркаптанов в качестве одорантов;
- каталитическое окисление меркаптанов до сульфидов;

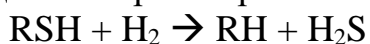
Первое направление основано на экстракции меркаптанов водными растворами гидроксида натрия с образованием меркаптидов и обратной реакции – гидролиза меркаптидов с образованием свободных меркаптанов и щелочи:



Наиболее распространенным процессом второго направления является процесс «Мерокс». Процесс состоит из двух стадий: экстракция растворимых в щелочи меркаптанов раствором едкого натра, окисление оставшихся меркаптанов в дисульфиды кислородом воздуха. В качестве катализаторов используют смеси моно- и дисульфированных производных фталоцианина кобальта и ванадия. В качестве недостатков процесса следует отметить: многостадийность, применение агрессивных щелочных растворов, требующих использования специальных сортов стали, образование больших количеств сточных вод. В то же время данный процесс характеризуется высокой эффективностью – содержание меркаптанов снижается до 0,0005 % масс.

Гидроочистка газоконденсатов

Этот процесс позволяет удалить из газоконденсатов все классы сернистых соединений, а также другие гетероатомные соединения – азот- и кислородсодержащие. В основе процесса – перевод всех сернистых соединений растворенных в конденсате, в сероводород:



В качестве катализаторов используют алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые, иногда в последний добавляют для прочности 5 – 7 % диоксида кремния.

Процесс проводят при температуре 310 – 370 °С, давлении 2,7 – 4,7 МПа, режимные показатели подбирают в зависимости от используемого катализатора и сырья.

Адсорбционная очистка

Очистка от сернистых соединений этим методом проводится с помощью природных и синтетических твердых сорбентов: бокситов, оксида алюминия, силикагелей, цеолитов и др.

При проведении адсорбции при повышенных температурах 300 – 400 °С протекают адсорбционно-каталитические процессы, приводящие к разложению сероорганических соединений или переводу их в неактивные формы. Адсорбционную очистку целесообразно применять при небольшом содержании серы – до 0,2 % масс.

Экстракционная очистка

Метод основан на использовании экстрагентов, селективно извлекающих из газоконденсатов сернистые соединения. В качестве экстрагентов предложены гидроксид натрия, водные растворы этаноламинов, диметилформамид, диэтиленгликоль, диметилсульфоксид и др.

Однако ни один из применяемых в настоящее время экстрагентов не удовлетворяет всем необходимым требованиям – высокой растворяющей способностью по отношению к сернистым соединениям, большой плотностью, низкой вязкостью, доступностью и дешевизной, отсутствием токсичности и коррозионных свойств.

4.4. Переработка газовых конденсатов в товарные топлива

Газовые конденсаты, добываемые на газоконденсатных месторождениях, являются дополнительным источником обеспечения потребностей в моторных топливах.

Производство автомобильных бензинов из газоконденсатов

Бензиновые фракции, выделенные из газоконденсатов, различаются по углеводородному составу вследствие различной химической природы исходных конденсатов.

Анализ физико-химических свойств и химического состава бензиновых фракций, выделенных из газоконденсатов различных месторождений, позволил выявить ряд закономерностей. Бензиновые фракции, выделенные из конденсатов северных регионов, содержат большое количество нафтеновых углеводородов, являются сравнительно высокооктановыми вследствие повышенного содержания углеводородов изостроения в исходных конденсатах.

Бензиновые фракции, выделенные из конденсатов месторождений Средней Азии и Кавказа, отличаются повышенным содержанием ароматических углеводородов, но их октановое число не превышает 60 – 65 пунктов по моторному методу.

Состав полученных бензиновых фракций обуславливает выбор технологии получения на их основе товарных бензинов. В первом случае достаточно провести фракционирование с последующим добавлением высокооктановых компонентов. Во втором случае дополнительно следует применять термический и каталитический крекинг, риформинг и депарафинизацию.

В целом существуют несколько направлений облагораживания бензиновых фракций, получения из них товарных композиционных автомобильных бензинов: термическое и каталитическое облагораживание, введение антидетонационных присадок и высокооктановых компонентов, добавление бензинов риформинга и крекинга.

Каталитическое облагораживание бензинов не вышло за рамки лабораторных исследований. Термическое облагораживание бензиновых фракций, выделенных из газовых конденсатов, проводится в присутствии метана (метариформинг) и позволяет получить бензин с октановым числом 72 – 76 (Шебелинский ГПЗ). Применение в качестве присадки тетраэтилсвинца свелось к минимуму из экологических соображений. Наиболее широко применяются высокооктановые компоненты. Кроме давно применяемых для этой цели алкилатов и бензинов риформинга и других вторичных процессов, все шире стали применяться кислородсодержащие соединения: спирты, в первую очередь метанол и метилтретбутиловый эфир (МТБЭ).

Производство реактивных топлив из газоконденсатов.

Основой производства реактивных топлив из газовых конденсатов является фракция 135 – 230 °С. Эта фракция удовлетворяет основным требованиям на реактивные топлива. Расширение фракционного состава фракции приводит к ухудшению низкотемпературных характеристик реактивных топлив и требует проведения депарафинизации. При расширении фракционного состава кроме топлив РТ и ТС-1, можно получить другие марки: при облегчении фракционного состава Т-2, при утяжелении – Е-1. В последнем случае для улучшения низкотемпературных свойств топлива необходима депарафинизация.

Производство дизельных топлив из газоконденсатов.

Газовые конденсаты большинства месторождений – ценное сырье для производства дизельных топлив. Как дизельные топлива для быстроходных двигателей могут быть использованы фракции газоконденсатов, выкипающие выше 160 °С. В зависимости от глубины отбора (температуры конца кипения) можно получить ту или иную марку топлива. Например, фракция с пределами выкипания 150-180 – 300 °С соответствует требованиям на дизельное топливо зимней марки, а фракция 190-200 – 310-350 °С – требованиям на дизельное топливо летней марки. Расширение фракционного состава приводит к ухудшению качества топлива, для получения топлив, удовлетворяющих современным требованиям, необходимо применение присадок. Для улучшения характеристик газоконденсатного дизельного топлива широкого фракционного состава применяют: вязкостные (противоизносные) присадки (АЗНИИ – продукт конденсации нафталина с хладагентом), присадки, повышающие цетановое число, например, кислородсодержащие соединения, являющиеся отходом нефтехимических производств, антиокислители.

Таким образом, газовые конденсаты являются ценным сырьем для

производства бензинов, реактивных и дизельных топлив. Кроме того, газоконденсаты могут быть подвергнуты комплексной химической переработке с получением спиртов, высокооктановых компонентов, одоранта, растворителей, ароматических углеводородов, различных ингибиторов и др.

Заключение

Таким образом, в настоящее время все природные углеводородные газы проходят два этапа первичной переработки:

- подготовка газа к переработке, включающая их очистку от механических примесей, от нежелательных химических соединений, в первую очередь кислого характера и осушку. При очистке газов от химических примесей используются различные сорбционные (абсорбционные, адсорбционные, хемосорбционные), каталитические (гидрирование, гидролиз, окисление) и мембранные методы очистки. После извлечения сероводорода его перерабатывают в элементарную серу методом Клауса. Осушка газа может быть осуществлена различными методами: прямым охлаждением, абсорбцией, адсорбцией или их комбинированием.

- разделение газов, начинающееся с отделения взвешенной жидкости низкотемпературной сепарацией, извлечения жидких углеводородных компонентов компрессионным методом и масляной абсорбцией, а так же различными низкотемпературными методами (низкотемпературная абсорбция - НТА, низкотемпературная конденсация – НТК, низкотемпературная ректификация -НТР, низкотемпературная адсорбция - НТ-адсорбция), приводящими к получению нестабильного газового бензина и рефлюкса - сырья для получения сжиженных газов и индивидуальных углеводородов. Следующие этапы физической переработки углеводородных газов – разделение углеводородных газов до индивидуальных углеводородов и выделения гелия, главным образом криогенным способом с последующим концентрированием и ожижением, а также стабилизация газового бензина и газового конденсата, выносимого газом из скважины

Эти процессы дают возможность получить товарные продукты, отвечающие необходимым требованиям. В результате первичной физической переработки природных углеводородных газов получают товарный газ, топлива (автомобильный бензин, дизельное и котельное топливо), стабильный газовый конденсат, сжиженный газ, газовую серу, одорант, техуглерод, гелий, выделяют индивидуальные углеводороды для дальнейшей переработки.

Однако в настоящее время использование полезных компонентов газа в нашей стране не отвечает потенциальным возможностям сырьевой базы и не соответствует мировой практике. Поэтому концепция переработки газового сырья принципиальным образом пересматривается с учетом возможных направлений его химической переработки на основе анализа состояния эксплуатации и загрузки действующих мощностей по переработке газовых ресурсов и газоконденсатного сырья в России.

Выделяемые из газа углеводороды являются ценным сырьем для производства различных химических продуктов. Химическая переработка природных газов дает возможность получить широкий круг ценных

продуктов: моторных топлив, медицинских и сельскохозяйственных препаратов, полимерных материалов, продуктов крупнотоннажного производства, таких как метанол, аммиак, ацетилен, галогенпроизводные. В свою очередь, на базе аммиака, метанола, ацетилена производятся десятки химических соединений: карбамид, формальдегид, карбамидно-формальдегидные смолы, высокооктановые компоненты бензинов; метилтретбутиловый эфир, меламин и смолы на его основе, азотные удобрения.

Следовательно, проблема комплексной химической переработки природного газа, предусматривающая квалифицированное использование всех его компонентов, весьма актуальна.

Литература

1. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и газа - М.: Химия, 1999. – 567 с.
2. Алиева Р.Б., Мираламов Г.Ф. – Газовые конденсаты. – Баку: Заман, 2000. – 331 с.
3. Мовсумзаде Э.М., Лapidус А.Л., Михайлов С.А., Сыркин А.М., Теплов Н.С. Газопереработка месторождений Урало-Поволжья и Оренбургской области – М.: ОАО «ЦНИИТЭ Нефтехим» 2000. – 227 с.
4. Николаев В.В., Бусыгина Н.В. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа – М.: Недра, 1998. – 184 с.
5. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов – М.: Химия, 1987. – 256 с.
6. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А. Технология обработки газа и конденсата – М.: Недра, 1999. – 595 с.
7. Газохимия в XXI веке. Проблемы и перспективы. Труды московского семинара по газохимии 2000-2002 гг. Под ред. А.И. Владимирова, А.Л. Лapidуса. – М.: Нефть и газ РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2003. – 288 с.
8. Экология нефтегазового комплекса. – Учебное пособие. – Э.Б. Бухгалтер, И.А. Голубева, О.П. Лыков и др. – под ред. А.И. Владимирова, В.В. Ремизова. – М.: ГУП изд-во «Нефть и газ» РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. – 2003. – 416 с.
9. Брагинский Р.Б., Шлихтер З.Б. Перспективы химической переработки природных газов. Обзорная информация. ЦНИИТЭнефтехим: 1991. вып.61 – 62 с.
10. Технология переработки сернистого природного газа. Справочник. Афанасьев А.И., Стрючков В.М., Подлегаев И.И., Кисленко Н.Н и др. Под ред. А.И. Афанасьева – М.: Недра, 1993. – 152 с.
11. Босняцкий Г.П. Природный газ и сероводород. Справочное пособие. М.: «Газоил пресс», 1998. – 222 с.
12. Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа – М.: Химия, 1991. – 256 с.