

АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Г.В. Тараканов

А.К. Мановян

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА И КОНДЕНСАТА

Учебное пособие

Под редакцией Г.В. Тараканова

Издание 2-е, переработанное и дополненное

АСТРАХАНЬ
ИЗДАТЕЛЬСТВО АГТУ
2010

УДК 665.6
ББК 35.514
Т 19

Рецензенты: кандидат технических наук А.Ф. Нурахмедова (Инженерно-технический центр ООО «Астраханьгазпром»);
доктор технических наук, профессор А.З. Саушин (Астраханский государственный технический университет);
кафедра «Технология переработки нефти и промышленной экологии» (Северо-Кавказский государственный технический университет)

*Допущено редакционно-издательским советом
Астраханского государственного технического университета
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению 240100.62 «Химическая технология и биотехнология»
и специальности 240403.65 «Химическая технология
природных энергоносителей и углеродных материалов»*

Тараканов, Г.В.

Т 19 Основы технологии переработки природного газа и конденсата: учеб. пособие / Г.В. Тараканов, А.К. Мановян; под ред. Г.В. Тараканова; Астрахан. гос. техн. ун-т. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 2010. – 192 с.

ISBN 978-5-89154-343-0

Освещены современные требования, предъявляемые к сырью и продуктам газоперерабатывающих заводов, приведены методы определения и расчета основных физико-химических свойств природного газа, конденсата и продуктов их переработки.

Изложены основы технологии большинства процессов газопереработки, представлены их технологические схемы и режимы, а также методы укрупненного технологического расчета некоторых процессов.

Предназначено для студентов технологических специальностей нефтегазовых и химико-технологических факультетов и вузов, может быть использовано инженерно-техническими и научными работниками научно-исследовательских и проектных организаций и промышленных предприятий по переработке природного газа и газового конденсата.

УДК 665.6
ББК 35.514

ISBN 978-5-89154-343-0

© Тараканов Г.В., Мановян А.К., 2010
© Астраханский государственный
технический университет, 2010

ОГЛАВЛЕНИЕ

Условные сокращения и обозначения	6
Введение	7
Глава 1. Сырье и продукция газоперерабатывающих заводов	9
1.1. Основные физико-химические характеристики сырья	9
1.1.1. Природные газы	9
1.1.2. Газовые конденсаты	9
1.2. Классификация продукции газоперерабатывающих заводов	12
1.3. Требования к качеству товарных продуктов	13
1.3.1. Товарный газ	13
1.3.2. Широкая фракция легких углеводородов	14
1.3.3. Сжиженные газы	14
1.3.4. Стабильный газовый конденсат	18
1.3.5. Продукты переработки газового конденсата	21
1.3.6. Газовая сера	29
1.3.7. Одорант	31
Глава 2. Методы определения и расчета основных физико-химических свойств природного газа, конденсата и продуктов их переработки	32
2.1. Компонентный состав газа	32
2.2. Фракционный состав газового конденсата и жидких продуктов его переработки	33
2.3. Плотность	41
2.4. Молекулярная масса	44
2.5. Энтальпия	46
2.6. Константа фазового равновесия	48
Глава 3. Технологические установки сепарации пластовой смеси	53
3.1. Классификация и принципиальные технологические схемы установок сепарации	53
3.1.1. Гравитационные сепараторы	53
3.1.2. Инерционные сепараторы	55
3.1.3. Центробежные сепараторы	55
3.1.4. Фильтрующие сепараторы	56
3.2. Принципы технологического расчета гравитационных трехфазных сепараторов	57
Глава 4. Технологические установки очистки газов от сероводорода и диоксида углерода	59
4.1. Классификация установок очистки газов. Применяемые поглотители	59
4.2. Технология аминовой очистки газов	62
4.2.1. Химизм процесса очистки газа алканаминами	62
4.2.2. Технологические схемы и режимы процесса	63
4.2.3. Влияние параметров на процесс	66
4.2.4. Пенообразование в аминовых растворах и борьба с ним	67
4.2.5. Принципы технологического расчета основных аппаратов установок аминовой очистки	69
4.3. Основы технологии очистки газа физическими абсорбентами	71
4.4. Краткие сведения о технологии очистки растворами солей щелочных металлов и аминокислот	74

Глава 5. Технологические установки осушки газов от влаги	76
5.1. Влагосодержание природного газа и способы его осушки	76
5.2. Абсорбционная осушка газов	79
5.2.1. Принципиальная схема и технологический режим процесса	79
5.2.2. Применяемые абсорбенты	80
5.2.3. Влияние различных параметров на процесс абсорбционной осушки	83
5.2.4. Принципы расчета процесса гликолевой осушки газа	87
5.3. Адсорбционная осушка газов	90
5.3.1. Принципиальная схема процесса адсорбционной осушки газов	90
5.3.2. Адсорбенты и технологический режим стадии адсорбции	92
5.3.3. Технологический режим стадий десорбции и охлаждения	94
5.3.4. Влияние физико-химических характеристик осушаемого газа на процессы адсорбции и регенерации	95
5.3.5. Принципы технологического расчета адсорберов	95
5.4. Комбинированные способы осушки газа	97
Глава 6. Технологические установки отбензинивания газов	99
6.1. Классификация методов отбензинивания газов	99
6.2. Извлечение тяжелых углеводородов методом низкотемпературной сепарации	100
6.3. Извлечение тяжелых углеводородов методом низкотемпературной конденсации	102
6.4. Технология абсорбционного отбензинивания газов	106
6.4.1. Применяемые абсорбенты	108
6.4.2. Влияние основных факторов на процессы абсорбции и десорбции	109
6.4.3. Технологические схемы установок	110
6.4.4. Принципы расчета абсорберов и десорберов	114
6.5. Краткие сведения о технологии абсорбционного отбензинивания газов	118
Глава 7. Основы технологии производства газовой серы	121
7.1. Химизм получения элементной серы	122
7.2. Влияние основных параметров на процесс получения серы методом Клауса	123
7.3. Катализаторы процесса Клауса	125
7.4. Технологическая схема и режим процесса Клауса	126
7.5. Краткие сведения о доочистке отходящего газа установок Клауса	130
7.5.1. Процессы доочистки, основанные на реакции Клауса	130
7.5.2. Процессы, основанные на превращении сернистых соединений в один компонент	132
Глава 8. Переработка широкой фракции легких углеводородов	134
8.1. Варианты переработки ШФЛУ	134
8.2. Краткие основы технологии очистки широкой фракции легких углеводородов от сернистых соединений	135
8.3. Ректификационное разделение широкой фракции легких углеводородов	137
8.3.1. Классификация и принципы построения технологических схем газодифракционирующих установок	138
8.3.2. Влияние основных параметров на процесс ректификации	140
8.3.3. Принципы технологического расчета ректификационных колонн ГФУ	141
Глава 9. Стабилизация газовых конденсатов	143
9.1. Технология стабилизации газового конденсата	143
9.1.1. Многоступенчатая дегазация	143
9.1.2. Стабилизация в ректификационных колоннах	145
9.2. Особенности процесса и борьба с коррозией на установках стабилизации сернистых газовых конденсатов	149

Глава 10. Производство технического углерода из природного газа и газового конденсата	153
10.1. Назначение и основные физико-химические свойства технического углерода...	153
10.2. Сырье для производства технического углерода	154
10.3. Химизм и механизм получения технического углерода.....	155
10.4. Способы получения технического углерода.....	156
10.4.1. Печной способ	157
10.4.2. Канальный (диффузионный) способ	158
Глава 11. Выделение гелия из природного газа	160
11.1. Области применения и основные физико-химические свойства гелия	160
11.2. Основы технологии производства гелия	160
11.2.1. Получение гелия абсорбцией фторсодержащими соединениями	161
11.2.2. Получение гелия гидратообразованием	161
11.2.3. Получение гелия мембранной технологией.....	161
11.2.4. Криогенный способ получения гелия.....	162
Глава 12. Основные принципы технологии сжижения природного газа.....	166
12.1. Области применения сжиженного газа	166
12.2. Основы технологии сжижения газа	166
12.2.1. Установка сжижения природного газа с каскадным циклом на трех хладагентах	167
12.2.2. Установка сжижения природного газа с однопоточным циклом на многокомпонентной смеси	168
12.2.3. Установка сжижения природного газа с каскадным однопоточным циклом и предварительным пропановым охлаждением.....	169
12.3. Хранение сжиженного газа.....	169
Глава 13. Краткие сведения по технологиям производства синтетических жидких топлив и водорода	172
13.1. Технология производства СЖТ из природного газа	173
13.2. Технология производства водорода из природного газа	178
Заключение	181
Библиографический список	182
Приложения	184

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ И ОБОЗНАЧЕНИЯ

АОК – абсорбционно-отпарная колонна
ГПЗ – газоперерабатывающий завод
ГПУ – газоперерабатывающие установки
ГФУ – газофракционирующая установка
ДЭА – диэтаноламин
ДЭГ – диэтиленгликоль
ИТК – истинные температуры кипения, °С
КФР – константа фазового равновесия
к.к. – температура конца кипения фракции, °С
к.п.д. – коэффициент полезного действия
МДЭА – метилдиэтаноламин
МЭА – моноэтаноламин
НТА – низкотемпературная абсорбция
НТК – низкотемпературная конденсация
НТР – низкотемпературная ректификация
НТС – низкотемпературная сепарация
н.к. – температура начала кипения фракции, °С
ОИ – однократное испарение
СЖТ – синтетические жидкие топлива
СПГ – сжиженный природный газ
ТЭГ – триэтиленгликоль
УДК – установка деэтанизации конденсата
УСК – установка стабилизации конденсата
ШФЛУ – широкая фракция легких углеводородов
% мас. – проценты массовые
% мол. – проценты мольные
% об. – проценты объемные

ВВЕДЕНИЕ

В последние 10–20 лет быстро наращивается добыча природного газа и газового конденсата. При общих запасах газа 130–140 трлн м³ мировая добыча в 2005 г. составила 2 871,8 млрд м³/год, при этом в России – 627,5 млрд м³, в США – 516,6 млрд м³, в Канаде – 187,2 млрд м³ (21,8; 18,0 и 6,5 % от мирового производства соответственно) [18]. Наиболее крупными месторождениями природного газа в России и странах СНГ являются газовые и газоконденсатные месторождения Западной Сибири, Заполярья, Оренбургской и Астраханской областей, Украины, Туркмении, Узбекистана и др. За рубежом крупные месторождения газа имеются в странах Ближнего Востока, Китае, США, Канаде, Франции, Норвегии и др.

В связи с быстрым ростом добычи природного газа изменяется и структура потребления энергии. Так, в 1973 г. доля природного газа в общем объеме потребляемой энергии составляла 10 %, в 1985 г. – 15,3 %, в 1995 г. – 16,3 %, в 2000 г. – 20,0 % [10, 18]. Согласно прогнозам, доля газа в мировом потреблении первичных энергоресурсов к 2050 г. достигнет 26,4 % [18].

Газ многих месторождений имеет в своем составе жидкую фазу – газовый конденсат, содержащий углеводороды от C₅H₁₂ до C₂₀H₄₂ в количестве 5–500 г/м³ газа. Газовые конденсаты являются существенным ресурсом жидкого углеводородного сырья, т. к. только в России их суммарная добыча достигает 25–28 млн т в год, что в среднем составляет примерно 40 г на 1 м³ добываемого газа. В 2004 г. только ОАО «Газпром» было добыто 11,1 млн т газовых конденсатов, при этом некоторые конденсаты по фракционному составу и другим показателям качества мало отличаются от легких нефтей типа грозненской, тенгизской и др.

Добываемый природный газ в большинстве случаев требует дополнительной переработки (сепарации газового конденсата, очистки от кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода), осушки и др.) непосредственно на промыслах или специализированных газоперерабатывающих заводах и производствах.

Историю развития мировой газопереработки можно условно разделить на четыре этапа.

Первый этап (20–40-е гг. XX в.) называется эрой газового бензина, т. к. газоперерабатывающие заводы тогда строили с целью извлечения газового бензина (компонент моторных топлив) и подготовки газа к дальнейшей транспортировке. На заводах имелись установки отбензинивания газа, удаления из него механических примесей и осушки.

Второй этап (50–70-е гг. XX в.) назван эрой сжиженных газов: на газоперерабатывающих заводах начали, помимо извлечения газового бензина и подготовки газа к транспортировке, получать сжиженные газы (пропан и бутаны), которые использовали в качестве коммунально-бытового и моторного

топлива и сырья для нефтехимии. На заводах появились абсорбционные процессы, включая низкотемпературную абсорбцию, и процессы низкотемпературной сепарации и конденсации.

Третий этап (начало – 70-е гг. XX в.) назван эрой этана, т. к. на газоперерабатывающих заводах стали получать этановую фракцию и применять процессы глубокого охлаждения газа до $-80 \div -100$ °С.

Четвертый этап (начало – 90-е гг. XX в.) – эра сжиженных природных газов и газохимии (производство из газа водорода, синтетических жидких топлив, полиолефинов и др.).

Данное учебное пособие посвящено вопросам технологии глубокой переработки газа и газового конденсата, начиная от головного процесса – сепарации пластовой смеси – и кончая процессами получения синтетических жидких топлив. Приведены также требования к сырью и продукции газоперерабатывающих заводов, изложены методы определения и расчета основных физико-химических свойств природного газа, конденсата и продуктов их переработки, а также принципы технологического расчета основных процессов газопереработки. С момента первого издания этого учебного пособия прошло более 10 лет, за которые изменились требования к качеству продуктов нефтегазопереработки, совершенствовалась технология переработки газа и газового конденсата и др., что нашло свое отражение в настоящем – втором – издании.

В данном учебном пособии обобщен опыт авторов по чтению лекций и руководству курсовым и дипломным проектированием по дисциплине «Технология переработки природного газа» и учтены современные тенденции развития мировой газопереработки.

Пособие включает 13 глав, список литературы и приложения, содержащие справочные данные по ряду физико-химических свойств газов.

Усвоение студентами материала пособия позволит поднять уровень их подготовки по процессам переработки газа и газового конденсата до требований современности и обеспечит знаниями о перспективах развития этих процессов.

Г Л А В А 1

СЫРЬЕ И ПРОДУКЦИЯ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ ЗАВОДОВ

1.1. Основные физико-химические характеристики сырья

Сырьем для газоперерабатывающих заводов является пластовая смесь газовых и газоконденсатных месторождений, состоящая в общем виде из природного газа, газового конденсата и пластовой воды. Назначение газоперерабатывающих заводов – это разделение пластовой смеси и последующая переработка газа и конденсата с применением абсорбционных, адсорбционных, хемосорбционных, конденсационных и других процессов.

1.1.1. Природные газы

Основные физико-химические характеристики природных газов крупных газовых и газоконденсатных месторождений приведены в табл. 1.1 [14]. Как видно из табл. 1.1, природные газы характеризуются высоким содержанием метана (67,0–99,0 % об.), а содержание тяжелых углеводородов (ΣC_{5+}) невелико (от полного отсутствия до 6,0 % об.). Большинство газов содержит 1–5 % об. неуглеводородных компонентов: азота, диоксида углерода, сероводорода, серооксида углерода, сероуглерода и др. Газы трех крупных газоконденсатных месторождений – Оренбургского, Карачаганакского и Астраханского – содержат большое количество сероводорода (от 1,7 до 14,0 % об.), поэтому целевое назначение переработки этих газов – производство элементной серы.

1.1.2. Газовые конденсаты

Газ многих месторождений выносит газовый конденсат, содержащий углеводороды от C_5H_{12} до $C_{20}H_{42}$ в количестве 5–400 г/м³ газа. Основные физико-химические характеристики газовых конденсатов некоторых газоконденсатных месторождений приведены в табл. 1.2 [23]. Из данных табл. 1.2 видно, что газовые конденсаты выкипают в интервале температур от 25 до 360 °С и выше, при этом некоторые из них имеют более высокую температуру начала кипения (103–210 °С), а некоторые – более низкую температуру конца кипения (197–234 °С).

Состав природных газов некоторых газовых и газоконденсатных месторождений

Месторождения	Содержание компонентов, % об.								Плотность, кг/м ³	Выход конденсата, г/м ³	Содержание в газе C ₃ H ₈ +, г/м ³
	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	Σ C ₄ H ₁₀	Σ C ₅ H ₁₂ +	N ₂	H ₂ S	CO ₂			
Уренгойское, Зап. Сибирь	97,88	0,82	–	–	–	1,09	–	0,21	0,724	–	–
Уренгойское, Зап. Сибирь	85,31	5,81	5,31	2,05	0,18	0,90	–	0,44	0,870	200-250	168
Медвежье, Зап. Сибирь	98,56	0,17	0,01	0,01	0,02	1,00	–	0,22	0,724	5-10	1
Мессояхское, Зап. Сибирь	99,00	0,05	0,01	–	–	0,40	–	0,50	0,738	–	–
Оренбургское, Оренбургская область	84,10	4,80	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	84,50	7,40	2,00	0,60	0,30	5,10	–	0,10	0,838	350-400	74
Астраханское, Астраханская обл.	52,79	2,12	0,82	0,54	4,00	0,40	13,96*	25,37	–	260-270	159
Карачаганакское, Республика Казахстан	75,30	5,50	2,60	1,40	6,00	0,70	4,0	2,5	–	–	–
Газлинское, Узбекистан	94,60	2,06	0,27	0,32	0,21	2,30	0,07	0,16	0,755	15-20	18
Шатлыкское, Туркменистан	95,05	1,63	0,20	0,07	0,07	1,75	–	1,20	0,759	20-25	7
Шебелиновское, Украина	92,95	3,85	1,05	0,10	0,21	1,50	–	0,09	0,782	10-15	30

* Газ содержит также (в мг/м³): COS – 1 000; CS₂ – 10, меркаптанов – 2 000.

Таблица 1.2

Показатели качества газовых конденсатов некоторых месторождений России [23]

Газоконденсат	Плотность при 20 °С, кг/м ³	Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с	Температура застывания, °С	Содержание, % мас.				ванадия, мкг/г	никеля, мкг/г	Выход фракций (°С), % мас.		
				серы общей	парафина	силикателевых	асфальтенов			н.к.-180	180-350	выше 350
Астраханский	811,2	2,9	-24	1,4	2,2/57	2,9	0	0,2	–	41,5	34,4	22,4
Братский	724,4	1,1	< -60	0,03	следи	следи	0	–	–	54,4	33,7	2,3
Верхне-Чонский	716,8	0,9	< -60	0,14	0,2/51	2,0	следи	–	–	76,8	23,2	–
Герасимовский	719,8	–	< -70	0,005	следи	1,8	0,4	–	–	80,0	12,5	7,5
Губкинский	786,2	1,9	-26	0,25	3,2/51	6,0	0,4	–	–	41,6	27,1	26,0
Заполяный	732,6	0,8	-53	0	1,0/50	0	0	–	–	70,6	29,4	–
Ингушский	717,7	0,8	< -60	0,007	0,38	2,9	0	–	–	83,4	16,6	–
Калинов	737,6	0,98	-72	0,014	следи	0	0	–	–	72,3	22,8	4,9
Ковыктинский	722,1	0,9	< -60	0,12	0	0	0	–	–	65,3	–	5,1**
Комсомольский	773,5	1,2	< -60	0,11	0,9	1,1	0	–	–	74,1	–	9,0*
Краснодарский	774,0	1,8	-28	0,04	5,9/50	2,9	0	–	–	46,9	31,6	17,9
Малоямалынский	760,3	1,0	-42	0,01	–	следи	0	–	–	75,5	23,2***	–
Нурминский	752,3	0,99	< -60	0,01	–	0	0	–	–	85,7	13,1***	–
Ныдинский	750,1	0,9	-43	< 0,05	–	–	–	–	–	68,0	28,3***	–
Русановский	771,7	1,4	-30	0,04	0	0	0	< 0,1	–	50,3	–	7,6*
Таас-Юряхский	661,0	0,6	< -60	0,04	0,24	0,12	0	–	–	83,0	–	1,9*
Тарасовский	760,0	1,2	< -60	0,08	3,1/51	1,9	0	–	–	53,4	27,2	13,8
Урентойский	801,8	2,3	-2	0,03	3,4/53	0	0	–	–	41,9	37,1	14,2
Шамановский	704,9	0,8	< -60	0,03	следи	следи	0	–	–	79,5	–	3,0**
Штокмановский	792,1	1,4	-54	0,04	–	0	0	< 0,1	–	53,5	–	8,9*
Ямбургский	792,8	0,95	-60	0,02	следи	0	0	–	–	73,0	24,0*	–
Ярактинский	704,5	0,75	< -60	0,025	0	0	0	–	–	63,6	–	7,0**

* В знаменателе указана температура плавления парафина, °С; ** – > 280 °С; *** – 180 – к.к.; ^{4*} – > 300 °С; ^{5*} – > 200 °С; ^{6*} – > 245 °С; ^{7*} – > 260 °С; ^{8*} – 180 – к.к.; ^{9*} – > 240 °С.

Конденсаты разных месторождений сильно различаются по групповому химическому составу и содержанию общей серы. Так, по содержанию общей серы резко выделяются конденсаты Оренбургского (1,18 % мас.), Астраханского (1,37 % мас.) и Карачаганакского (0,8 % мас.) месторождений.

Газовые конденсаты являются существенным ресурсом углеводородного сырья. Их суммарная добыча сейчас достигает 25–28 млн т/год, что в среднем по России составляет примерно 40 г на 1 м³ добываемого газа.

1.2. Классификация продукции газоперерабатывающих заводов

Продукция, вырабатываемая на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) и газопромысловых установках (ГПУ), условно подразделяется на пять групп.

В первую группу входят газовые смеси, используемые как топливо. Основным компонентом в них является метан. В качестве компонентов в состав смесей входят также другие углеводороды, диоксид углерода, азот, сернистые соединения, суммарное содержание которых достигает нескольких процентов. Содержание сернистых соединений в газовых топливных смесях регламентируется, а содержание углеводородов – нет.

Вторая группа включает в себя газообразные технические чистые углеводороды (этан, пропан, бутаны) и гелий, а также смеси газовых компонентов определенного состава.

Третья группа состоит из углеводородов, относящихся ко второй группе, но в сжиженном виде, жидкого гелия и широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ). Общим признаком газов этой группы является то, что в жидком состоянии при 20 °С они находятся при определенном избыточном давлении.

В четвертую группу входят продукты, находящиеся в нормальных условиях в жидком состоянии, такие как газовый конденсат и продукты его переработки.

К пятой группе относятся твердые продукты переработки природного газа – технический углерод и газовая сера.

Все продукты, входящие в состав вышеперечисленных групп, отличаются углеводородным составом, содержанием в них воды, механических примесей, диоксида углерода и сернистых соединений, температурами кипения и застывания и др.

1.3. Требования к качеству товарных продуктов

1.3.1. Товарный газ

В настоящее время товарные газы, подаваемые в магистральные газопроводы, должны отвечать требованиям ОСТ 51.40, основные из которых приведены в табл. 1.3.

Таблица 1.3

**Требования к качеству товарного природного газа,
подаваемого в газопроводы**

Показатель	Климатический район			
	умеренный		холодный	
	л	з	л	з
Точка росы, °С, не выше:				
– по влаге	0	–5	–10	–20
– по углеводородам	0	0	–5	–10
Содержание кислорода, % об., не более	1,0	1,0	1,0	1,0
Содержание, г/м ³ , не более:				
– сероводорода	0,02	0,02	0,02	0,02
– серы тиоловой	0,036	0,036	0,036	0,036
– механических примесей	0,003	0,003	0,003	0,003

Примечание: л – летний период (с 1 мая по 30 сентября); з – зимний период (с 1 октября по 30 апреля).

При установлении показателей качества газов за основу взяты следующие условия:

- газ при транспортировании не должен вызывать коррозию трубопроводов, арматуры, приборов и др. (содержание механических примесей, сероводорода, тиоловой (меркаптановой) серы и кислорода);
- качество газа должно обеспечивать его транспортирование в однофазном газообразном состоянии (точки росы газа по влаге и углеводородам);
- товарный газ не должен вызывать осложнений у потребителя при его использовании.

1.3.2. Широкая фракция легких углеводородов

Широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), выделяемая из природных газов в процессе их переработки, является исходным продуктом для получения сжиженного газа и газового бензина (углеводороды C_{5+}). Нормами установлены три марки ШФЛУ (А, Б, В), показатели качества которых приведены в табл. 1.4.

Таблица 1.4

Технические требования к ШФЛУ

Показатели	Марки		
	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
$C_6 + \text{высшие}$, не более	11	25	50
Содержание сероводорода, %, не более	0,003		
Содержание взвешенной воды	Отсутствие		
Содержание щелочи	Отсутствие		
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость		

Содержание в ШФЛУ легких углеводородов – метана и этана – устанавливают исходя из необходимости ограничить ее давление насыщенных паров, что связано с условиями транспортирования и хранения (предупреждение образования газовых пробок и уменьшение потерь от испарения).

1.3.3. Сжиженные газы

Из широкой фракции легких углеводородов производят сжиженные углеводородные газы, предназначенные для коммунально-бытового потребления. Различают три марки этих газов, производимых по ГОСТ Р 52087: ПТ – пропан технический, ПБТ – пропан-бутан технический, БТ – бутан технический.

Кроме сжиженных газов коммунально-бытового потребления, производят также газы двух марок по ГОСТ Р 52087 для использования в качестве моторного топлива для автомобилей: ПА – пропан автомобильный, ПБА – пропан-бутан автомобильный. Эти топлива обладают такими достоинствами, как высокие октановые числа (102–112), меньший, чем у бензина, выброс вредных веществ с отработанными газами, более высокий моторесурс и меньшая шумность двигателя, сравнительно небольшая стоимость производства и др. В то же время в обычных условиях эти топлива находятся в газообразном состоянии, и

для их заправки в транспортные средства требуется компримирование до давления 1,6 МПа и выше с таким расчетом, чтобы они находились в баке в жидком состоянии практически при любой температуре окружающего воздуха.

Основные показатели качества сжиженных газов для коммунально-бытового потребления и для автомобилей приведены в табл. 1.5.

Таблица 1.5

Газы углеводородные сжиженные топливные (по ГОСТ Р 52087)

Наименование показателя	Норма для марки				
	ПТ	ПА	ПБА	ПБТ	БТ
Массовая доля компонентов, % :					
– сумма метана, этана и этилена;	Не норм.	Не норм.	Не норм.	Не норм.	Не норм.
– сумма пропана и пропилена, не менее:	75	–	–	Не норм.	Не норм.
в т. ч. пропана;	–	85 ± 10	50 ± 10	–	–
– сумма бутанов и бутиленов:	Не норм.	Не норм.	Не норм.	–	–
не более;	–	–	–	60	–
не менее;	–	–	–	–	60
– сумма непредельных углеводородов, не более	–	6	6	–	–
Объемная доля жидкого остатка при 20 °С, %, не более	0,7	0,7	1,6	1,6	1,8
Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре:					
– +45 °С, не более	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
– –20 °С, не менее	0,16	–	0,07	–	–
– –30 °С, не менее	–	0,07	–	–	–
Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,013	0,01	0,01	0,013	0,013
в т. ч. сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003
Содержание свободной воды и щелочи	Отсутствие				
Интенсивность запаха, баллы, не менее	3				

Следует отметить, что до 1 июля 2004 г. аналогичные сжиженные газы коммунально-бытового назначения производились по ГОСТ 20448 (в этом ГОСТе марка ПБТ называлась СПБТ – смесь пропана и бутана техническая), а автомобильные газы – по ГОСТ 27578.

Сжиженные углеводородные газы, поставляемые на экспорт, в России производятся по ГОСТ Р 51104. Требования к ним приведены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Газы углеводородные сжиженные, поставляемые на экспорт (по ГОСТ Р 51104)

Наименование показателей	Норма по маркам		
	ПТ	БТ	СПБТ
Теплота сгорания низшая, МДж/кг	45,5	46,5	46,0
Массовая доля компонентов, %:			
– метана-этана, не более	2,0	–	–
– пропана			
– не более	–	1,0	–
– не менее	95,0	–	40,0
– суммы бутанов:			
– не более	5,0	–	60,0
– не менее	–	98,0	–
в том числе:			
– н-бутана, не менее	–	96,0	–
– изобутана, не более	–	2,0	–
– суммы непредельных углеводородов, не более	2,0	0,1	2,0
Объемная доля жидкого остатка при 20 °С, не более	Отсутствие	2,0	2,0
Давление насыщенных паров при 45 °С, МПа, не более	1,6	0,6	1,6
Массовая доля общей серы (для неводородированного газа), %, не более	0,01	0,005	1,6
Испытание на медную пластинку (для неводородированного газа)	Выдерживает		
Массовая доля метанола, %, не более	0,005	0,005	0,005
Содержание свободной воды и щелочи	Отсутствие		

Возможно производство из ШФЛУ индивидуальных углеводородных фракций (сырья для нефтехимии), требования к которым приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Индивидуальные углеводородные фракции сжиженного газа

Наименование показателей	Фракция пропановая			Фракция пропан-бутановая		Фракция нормального бутана				Фракция изобутановая			
	Высшая	А	В	А	В	Высшая	А	Б	В	Высшая	А	Б	В
Содержание компонентов, % мас.:													
– сумма метана, этана и этилена, не более	1,5	2,0	4,0	Не норм.	Не норм.	–	–	–	–	–	–	–	–
– сумма пропана и пропилена не менее	97,0	96,0	90,0	50,0	Не норм.	–	–	–	–	–	–	–	–
не более	–	–	–	–	–	0,1	0,5	1,0	1,0	1,3	1,5	4,5	8,0
– сумма бутанов и бутиленов, не более	2,5	3,0	10,0	Не норм.	60,0	–	–	–	–	–	–	–	–
– изобутана, не более	–	–	–	–	–	0,9	1,5	4,0	Не норм.	98,0	97,0	90,0	70,0
– н-бутана, не менее	–	–	–	–	–	98,6	97,5	94,0	88,0	–	–	–	–
не более	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,7	0,7	2,0	6,0
– сумма углеводородов C ₅ и выше, не более	отс.	отс.	1,0	2,0	2,0	0,4	0,5	2,0	5,0	Отс.	Отс.	0,5	1,0
Содержание жидкого остатка при 20 °С, % об., не более	–	–	–	1,6	1,6	–	–	–	–	–	–	–	–
Давление насыщенных паров (изб.), МПа, при температуре +45 °С, не более	–	–	–	1,6	1,6	–	–	–	–	–	–	–	–
Содержание сероводорода и меркаптановой серы, % мас., не более:	–	–	–	0,013	0,013	0,005	0,005	0,01	0,01	0,005	0,005	0,005	0,01
в т.ч. сероводорода, не более	Отс.	0,3	0,3	0,013	0,013	–	–	–	–	–	–	–	–

Примечание: Содержание углеводородов во фракции до 0,01 % включительно оценивается как отсутствие.

Годовое потребление сжиженных углеводородных газов в 2008 г. составило в мире около 240 млн т. Ожидается, что к 2020 г. мировое потребление этих газов достигнет 300 млн т в год.

В настоящее время ведутся научно-исследовательские работы по новым направлениям применения сжиженных углеводородных газов: например, имеются сведения об испытаниях этих газов в качестве авиационного топлива, в частности на вертолетной технике, оснащенной газотурбинными двигателями.

1.3.4. Стабильный газовый конденсат

Физико-химическими характеристиками конденсатов определяются их товарные свойства.

Для установления определенного подхода к оценке составов и свойств исходных газовых конденсатов введена их технологическая классификация [4, 14]. Классификационными признаками служат следующие показатели: содержание общей серы, ароматических и нормальных парафиновых углеводородов и фракционный состав.

По содержанию общей серы конденсаты подразделяют на три класса:

I. Бессернистые и малосернистые с содержанием общей серы не более 0,05 % мас. Эти конденсаты и получаемые из них в процессе переработки нефтепродукты не нуждаются в очистке от сернистых соединений.

II. Сернистые с содержанием общей серы в пределах от 0,05 до 0,8 % мас. Необходимость сероочистки этих конденсатов и получаемых из них нефтепродуктов определяется требованиями к качеству последних по содержанию сернистых соединений.

III. Высокосернистые с содержанием общей серы более 0,8 % мас. При переработке этих конденсатов обязательно применение процессов обессеривания для получения товарных нефтепродуктов.

По массовому содержанию ароматических углеводородов конденсаты делят на три типа:

- **A₁ – высокоароматизированные** (содержание аренов более 20 % мас.);
- **A₂ – среднеароматизированные** (содержание аренов находится в пределах от 15 до 20 % мас.);
- **A₃ – низкоароматизированные** (содержание аренов не превышает 15 % мас.).

По содержанию н-алканов во фракции 200–320 °С, выделенной из газового конденсата, конденсаты подразделяют на четыре вида:

1) **H₁ – высокопарафинистые** с содержанием н-алканов (комплексобразующих) во фракции 200–320 °С не менее 25 % мас. Из этих конденсатов возможно получение жидких парафинов для химической и микробиологической промышленности, но для получения товарных реактивных и дизельных топлив по низкотемпературным свойствам требуется применение процесса депарафинизации;

2) **H₂ – парафинистые** с содержанием н-алканов (комплексобразующих) во фракции 200–320 °С в интервале от 18 до 25 % мас. Из этих конденсатов также рентабельно производство жидких парафинов, но невозможно получение реактивных и зимних марок дизельных топлив без применения процесса депарафинизации;

3) **H₃ – малопарафинистые** с содержанием н-алканов (комплексобразующих) во фракции 200–320 °С в интервале 12–18 % мас. Целесообразность производства из этих конденсатов жидких парафинов для нужд химической и микробиологической промышленности определяется на основании технико-экономических расчетов. Производство реактивных топлив и зимних марок дизельных топлив невозможно без применения процесса депарафинизации;

4) **H₄ – беспарафинистые** с содержанием н-алканов (комплексобразующих) во фракции 200–320 °С менее 12 % мас. Такие конденсаты не пригодны для производства рентабельных объемов жидких парафинов, но из них возможно без применения процесса депарафинизации получение реактивных и зимних марок дизельных топлив.

По фракционному составу газовые конденсаты разделены на три группы:

1) **Ф₁ – конденсаты облегченного фракционного состава**, 80 % мас. которых выкипает при температуре не выше 250 °С;

2) **Ф₂ – конденсаты промежуточного фракционного состава**, температура конца кипения которых находится в пределах 250–320 °С;

3) **Ф₃ – конденсаты тяжелого фракционного состава**, температура конца кипения которых превышает 320 °С.

По концентрации и составу сернистых соединений некоторыми авторами предложено конденсаты разделять также на три подкласса:

– **C₁** – содержащие в основном **меркаптановую серу**;

– **C₂** – содержащие в основном **сульфидную серу**;

– **C₃** – содержащие в одинаковых количествах **сульфидную и меркаптановую серы**.

Например, астраханский газовый конденсат по этой классификации может быть обозначен шифром **ШС₃А₁Н₁Ф₃**. Входящие в этот шифр символы расшифровываются следующим образом: класс **Ш** – содержание общей серы

в конденсате более 0,8 % мас.; подкласс С₃ – наличие сульфидной и меркаптановой серы; тип А₁ – содержание ароматических углеводородов более 20 % мас.; вид Н₁ – содержание н-алканов во фракции 200–320 °С не менее 25 % мас.; группа Ф₃ – температура конца кипения конденсата выше 320 °С. Таким образом, астраханский газовый конденсат относится к высокосернистым, содержащим сульфидную и меркаптановую серу, высокоароматизированным, высокопарафинистым конденсатам тяжелого фракционного состава. Такая характеристика астраханского газового конденсата определила направление его переработки и технологическую схему Астраханского газоперерабатывающего завода (ГПЗ): из этого конденсата производят автомобильные бензины, дизельное топливо летних марок и котельное топливо (мазут), широко применяя процессы гидрообессеривания и каталитической демеркаптанизации.

Нестабильный газовый конденсат, выделенный из пластовой смеси, перед транспортировкой и переработкой должен быть соответствующим образом подготовлен на специальных установках стабилизации, а также предварительно обессолен и обезвожен. Стабильный газовый конденсат представляет собой смесь углеводородов метанового, нафтенного и ароматического рядов и по физико-химическим показателям должен соответствовать требованиям и нормам ОСТ 51.65-80 (табл. 1.8) [19].

Таблица 1.8

**Требования к показателям качества
стабильного газового конденсата (ОСТ 51.65-80)**

Наименование показателей	Норма для групп	
	I	II
Давление насыщенных паров, Па (мм рт.ст.), не более: зимний период летний период	93 325 (700) 66 661 (500)	93 325 (700) 93 325 (700)
Массовая доля воды, %, не более	0,1	0,5
Массовая доля механических примесей, %, не более	0,005	0,05
Масса хлористых солей, мг/л, не более	10	Не норм.
Массовая доля общей серы, %	Не нормируется, определение по требованию потребителя	
Плотность при 20 °С, г/см ³	Не нормируется, определение обязательно	

Примечание: Летний период – с 1 апреля по 30 сентября; зимний период – с 1 октября по 31 марта.

Норма по давлению насыщенных паров установлена в целях предупреждения образования газовых пробок в конденсатопроводах и потерь от испарения при хранении газового конденсата в резервуарах или при его транспортировке.

Содержание воды ограничено из-за увеличения непроизводительных затрат при транспортировке и хранении обводненного конденсата, а также из-за повышенной коррозионной активности воды.

Механические примеси приводят к эрозии аппаратуры и оборудования движущимся потоком газового конденсата, забивке фильтров и другого оборудования, уменьшению пропускной способности конденсатопроводов и др.

Наличие большого количества хлоридов в конденсатах приводит к их выпадению на стенках аппаратов и трубопроводов, забивке теплообменной аппаратуры, выходу из строя датчиков и исполнительных механизмов контрольно-измерительных приборов и автоматики, а также к усиленной хлористоводородной коррозии, которая может наблюдаться при одновременном присутствии сероводорода и воды.

Определение плотности газового конденсата необходимо для пересчета его количества из объемных единиц измерения в массовые и наоборот.

1.3.5. Продукты переработки газового конденсата

Основными продуктами переработки стабильных газовых конденсатов являются автомобильные бензины различных марок, дизельные и котельные топлива. Последние получают при переработке газовых конденсатов, содержащих фракции, выкипающие при температурах выше 350 °С. Реже производят другие нефтепродукты: реактивные топлива, растворители, жидкие парафины, судовые топлива и др., поэтому в данном учебном пособии приведены требования к качеству только основных продуктов (автобензинов, дизельных и котельных топлив). Требования к качеству других продуктов изложены в специальной литературе, например, в [23].

Автомобильные бензины – одни из наиболее квалифицированных и дорогих энергоносителей. Для их получения используют сложный комплекс технологических процессов первичной и вторичной переработки углеводородного сырья, а также различные присадки и добавки, обеспечивающие соответствие этого вида моторного топлива современным требованиям к составу и качеству. Годовое производство автобензинов в 2005 г. составило в России около 32,0 млн т.

Автомобильные бензины из газовых конденсатов по своим эксплуатационным и экологическим характеристикам соответствуют автомобильным бензинам, полученным из нефти. В настоящее время в России они произво-

дятся по ГОСТ 2084, ГОСТ Р 51105 (соответствует Евро-1 и Евро-2) и ГОСТ Р 51866 (соответствует Евро-3). По ГОСТ 2084 бензины выпускаются пяти марок: А-72, А-76 (этилированный и неэтилированный), Аи-91, Аи-93 и Аи-95. В бензинах А-72 и А-76 октановое число определяется по моторному методу, в остальных – по исследовательскому методу.

По ГОСТ Р 51105 выпускают четыре марки неэтилированных бензинов: Нормаль-80, Регуляр-91, Премиум-95 и Супер-98. Указанная в марке бензина цифра соответствует его октановому числу, которое определено исследовательским методом и должно быть не ниже этого значения. По ГОСТ Р 51866 предусматривается выпуск марок бензина Регуляр Евро-92, Премиум Евро-95 и Супер Евро-98 (цифры в марках – минимальные значения октановых чисел по исследовательскому методу).

Основные требования к качеству автомобильных бензинов в России и государствах – членах ЕЭС приведены в табл. 1.9.

При производстве из высокоароматизированных газовых конденсатов бензинов, отвечающих требованиям ГОСТ Р 51105 и ГОСТ Р 51866, могут возникать трудности с обеспечением содержания ароматических углеводородов на требуемом уровне (суммарно – менее 30–42 % мас., бензола – менее 1,0–5,0 % об.). В этом случае снизить суммарное содержание ароматических углеводородов возможно двумя путями:

- добавлением в товарную смесь компонентов с низким содержанием серы, ароматических углеводородов, приемлемыми октановыми характеристиками, плотностью, фракционным составом и показателями испаряемости. Обычно таким требованиям отвечают изомеризаты, бензины каталитического крекинга, алкилбензины и олигомеризаты;

- гидрированием (гидроизомеризацией) части газоконденсатного бензина на специальном катализаторе.

Снижение содержания бензола в товарном бензине достигается предварительным извлечением бензолообразующей фракции 75–85 °С из прямогонного газоконденсатного бензина перед процессом каталитического риформинга и последующим извлечением бензольной фракции из катализата риформинга. Снижению содержания бензола в товарном бензине без уменьшения его октанового числа способствует и вовлечение в этот бензин изомеризата низкокипящей фракции н. к.–75 °С.

Таблица 1.9

Основные требования к качеству автомобильных бензинов в России и государствах – членах ЕЭС

Параметр	Россия			ЕЭС-нормы на выбросы автотранспортом (EN228)	
	ГОСТ 2084	ГОСТ Р 51105	ГОСТ Р 51866	Евро-3 с 2000г.	Евро-4 с 2005г.
Максимальное содержание, % мас., не более: – серы – углеводородов: ароматических, в т.ч. бензола олефиновых – кислорода	0,1 Не норм. Не норм. Не норм. Не норм.	0,05 Не норм. 5,0 (об.) Не норм. Не норм.	0,015 42 1,0 18 2,7	150 млн ⁻¹	30 млн ⁻¹ 30* 1,0 14 2,7
Фракционный состав (перегоняется, % об.): – до 70 °С – класс А – классы С и С1 – до 100 °С – классы А, С и С1 – до 150 °С – классы А, С и С1	н.к. – 30–35 °С 10% – 55–75 °С к.к. – 185–205 °С	10–45** 15–50*** 40–70**** Не менее 85	20–48 22–50 46–71 Не менее 75		46 75
Давление насыщенных паров, кПа: – класс А – классы С и С1	66,7–93,3	35–70** 80–100*****	45–60 50–80	60	60
Наличие моющих присадок	–	–	–	–	Обязательно

Примечание: * – по ряду источников – 35 %; ** – класс 1; *** – класс 4 и 5; **** – классы 2–5; ***** – класс 5.

Дизельные топлива являются одним из самых массовых моторных топлив для наземного (автомобили, тракторы, тепловозы, большинство сухопутной боевой техники и др.) и водного транспорта.

В зависимости от назначения вырабатывают дизельные топлива двух групп: для быстроходных (более 800 об/мин) дизелей (легкие топлива) и тихоходных (150–500 об/мин) двигателей (тяжелые топлива).

Основными эксплуатационными показателями качества этих топлив являются: цетановое число, фракционный состав, низкотемпературные свойства (температуры застывания и помутнения), кинематическая вязкость, содержание общей и меркаптановой серы, фактических смол, коксуемость 10%-го остатка, коэффициент фильтруемости, температура вспышки в закрытом тигле и др.

Годовое производство дизельных топлив в 2005 г. в России достигло 60,1 млн т. Основное их количество составляет летнее дизельное топливо, объем производства которого – 90 % от общего объема дизельных топлив, 9 % приходится на зимние марки с температурой застывания –35 и –45 °С, также в количестве 1 % вырабатывается арктическое дизельное топливо с температурой застывания –55 °С для применения в районах Крайнего Севера и Арктики. Выпуск низко застывающих дизельных топлив в России недостаточен, потребность в них удовлетворяется лишь на 40 %.

Ниже (табл. 1.10) приведены сопоставительные данные по современным требованиям к качеству дизельных топлив для быстроходных дизелей в России и государствах ЕЭС.

Таблица 1.10

Требования к качеству топлива для быстроходных дизелей

Наименование показателей	Государства ЕЭС				Россия	
	1993–1996 гг.	1996–1999 гг.	1999–2004 гг.	с 2005 г.	ГОСТ 305 (летний сорт)	ДЛЭЧ-В
Содержание общей серы, % мас., не более	0,3	0,05	0,035	0,005	0,2–0,5	0,05–0,1
Цетановое число, не менее	45	49	51	51	45	45
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820–860	820–860	820–845	Не более 840	Не более 860*	Не более 860*
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,0–4,5	2,0–4,5	2,0–4,0	–	3–6*	3–6*

Наименование показателей	Государства ЕЭС				Россия	
	1993–1996 гг.	1996–1999 гг.	1999–2004 гг.	с 2005 г.	ГОСТ 305 (летний сорт)	ДЛЭЧ-В
Содержание ароматических углеводородов, %, не более: в том числе полициклических	Не нормируется		11,0	2,0	Не нормируется	20,0
Смазывающая способность, мкм, не более	Не нормируется		460	—	—	—

* При температуре 20 °С.

Из таблицы видно (табл. 1.10), что отечественные дизельные топлива значительно уступают зарубежным по таким показателям, как цетановое число, содержание серы, полициклических ароматических углеводородов и др. Основными причинами такого отставания являются низкая степень обессеривания на установках гидроочистки и недостаток их мощностей, отсутствие отечественных высокоэффективных присадок (в частности, цетаноповышающих, депрессорных и противоизносных), а также низкий потребительский спрос на внутреннем рынке топлив с улучшенными экологическими свойствами.

Дизельные топлива для быстроходных двигателей в России выпускаются по ГОСТ 305 (три марки: Л, З и А) и ряду технических условий: ТУ 38.401-58-110-94 (экспортное дизельное топливо), ТУ 38.101889-81 и ТУ 38.401-58-38-92 (зимние дизельные топлива с депрессорными присадками), ТУ 38.401 (арктическое экологически чистое дизельное топливо), ТУ 38.1011348-90 (экологически чистое дизельное топливо), ТУ 38.401-58-170-96 (городское дизельное топливо). Следует отметить, что по этим нормативным документам производятся дизельные топлива как из нефтяного сырья, так и из газоконденсатного.

Для повышения глубины переработки жидкого углеводородного сырья и увеличения выпуска светлых моторных топлив без соответствующего роста объемов перерабатываемого сырья разработаны технические условия на выпуск дизельных топлив: утяжеленного фракционного состава УФС (ТУ 38.001355-86) и расширенного фракционного состава РФС-Л (ТУ 38.401-58-73-93). Отличительными особенностями первого являются тя-

желый фракционный состав (90 % об. перегоняется при температуре не выше 360 °С) и сравнительно высокое содержание общей серы (не более 0,5 % мас.). Второе топливо отличается от обычных дизельных топлив широким фракционным составом (до 150 °С перегоняется не менее 10 % об., а 90 % об. выкипает при температуре не выше 360 °С), температурой вспышки в закрытом тигле (не ниже 20 °С против 30–62 °С у обычных) и содержанием общей серы (от 0,1 до 0,5 % мас. в зависимости от вида).

Специально для газовых конденсатов разработаны технические условия на две марки дизельных топлив: газоконденсатное зимнее топливо широкого фракционного состава (ТУ 51-28-86), вырабатываемое ООО «Сургутгазпром», и газоконденсатное экологически чистое топливо (ТУ 51-31323949-73-02), предполагаемое к выпуску на Астраханском ГПЗ. Требования к показателям качества газоконденсатного зимнего дизельного топлива широкого фракционного состава по ТУ 51-28-86 приведены в табл. 1.11.

С 1 июля 2006 г. введен в действие ГОСТ Р 52368 (ЕН 590:2004), которым предусматривается выпуск дизельного топлива Евро трех видов: с содержанием серы не более 350, 50 и 10 мг/кг – при этом содержание полициклических ароматических углеводородов во всех трех видах не превышает 11 % мас. По климатическим условиям применения дизельное топливо Евро подразделяется на 6 сортов (А, В, С, D, E, F) для умеренного климата и на 5 классов (0, 1, 2, 3, 4) для холодного и арктического климата.

В тихоходных дизелях вместо вышеприведенных марок дизельного топлива используют моторные топлива для среднеоборотных и малооборотных дизелей марок ДТ и ДМ, выпускаемые по ГОСТ 1667. Обычно эти топлива получают смешением остаточных и среднестиллятных фракций (негидроочищенные прямогонные атмосферные и вакуумные дистилляты, а также продукты вторичного происхождения, например легкие и тяжелые газойли термического и каталитического крекинга, коксования). Производство таких марок моторного топлива в принципе возможно из газоконденсатных остатков, выкипающих при температурах выше 320–350 °С: мазутов, вакуумных дистиллятов и продуктов их термодеструктивной переработки. Отличительными особенностями моторных топлив марок ДТ и ДМ от дизельных топлив для быстроходных двигателей являются отсутствие требований по цетановому числу, повышенное содержание общей серы (0,5–1,5 % мас. для марки ДТ и 2,0 % мас. для марки ДМ), наличие механических примесей (до 0,05–0,1 % мас.), воды (до 0,5 % мас.) и ванадия (до 0,01–0,015 % мас.) и др. Все эти отличия связаны с более тяжелым фракционным составом топлив марок ДТ и ДМ по сравнению с дизельными топливами для быстроходных дизелей.

**Требования качества к газоконденсатному дизельному топливу
широкого фракционного состава (ТУ 51-28-86)**

Наименование показателей	Значение
Цетановое число, не менее	40
Фракционный состав: – 10 % об. перегоняется при температуре, °С, не ниже – 50 % об. перегоняется при температуре, °С, не ниже – 96 % об. перегоняется при температуре, °С, не выше	120 260 340
Вязкость кинематическая при 20 °С, мм ² /с, в пределах	1,45
Температура застывания, °С, не выше: – для умеренной климатической зоны – для холодной климатической зоны	–35 –45
Температура помутнения, °С, не выше: – для умеренной климатической зоны – для холодной климатической зоны	–25 –35
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже	12
Массовая доля общей серы, %, не более	0,2
Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01
Содержание сероводорода	Отсутствие
Зольность, %, не более	0,01
Коксуемость 10%-го остатка, %, не более	0,2
Коэффициент фильтруемости, не более	3
Содержание механических примесей	Отсутствие
Испытание на медной пластинке	Выдерживает
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие
Содержание воды	Отсутствие
Содержание фактических смол, мг/100 см ³ , не более	30
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	840

Котельные топлива применяют в стационарных паровых котлах и промышленных печах. К ним относятся топочные мазуты марок 40 и 100, вырабатываемые по ГОСТ 10585. **Флотские мазуты** предназначены для сжигания в судовых энергетических установках и выпускаются по тому же ГОСТ 10585. Основные требования к показателям качества этих видов топлив приведены в табл. 1.12.

Таблица 1.12

Основные требования к качеству топочных и флотских мазутов по ГОСТ 10585

Наименование показателей	Флотские мазуты		Топочные мазуты	
	Ф–5	Ф–12	40	100
Вязкость при 50 °С, не более: – условная, °ВУ – кинематическая, мм ² /с	5,0 36,2	12,0 89,2	– –	– –
Вязкость при 80 °С, не более: – условная, °ВУ – кинематическая, мм ² /с	– –	– –	8,0 59,0	16,0 118,0
Динамическая вязкость при 0 °С, Па·с, не более	2,7	–	–	–
Зольность, %, не более, для мазута: – малозольного – зольного	– 0,05	– 0,10	0,04 0,12	0,05 0,14
Содержание, % мас., не более: – механических примесей – воды	0,10 0,3	0,12 0,3	0,5 1,0	1,0 1,0
Содержание серы, % мас., не более, для мазутов видов: – I – II – III – IV – V – VI – VII	– 1,0 – 2,0 – – 6,0	– 0,6 – – – – 6,0	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 –	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5 3,0 –
Коксуемость, % мас., не более	6,0	6,0	–	–
Температура вспышки, °С, не ниже: – в закрытом тигле – в открытом тигле	80 –	90 –	– 90	– 110
Температура застывания, °С, не выше	–5	–8	10; 25*	25; 42*

Наименование показателей	Флотские мазуты		Топочные мазуты	
	Ф–5	Ф–12	40	100
Теплота сгорания (низшая) в пересчете на сухое топливо, кДж/кг, не менее, для мазута видов: – I, II, III, IV; – V, VI, VII	41 154 –	41 154 –	40 740 39 900	40 530 39 000
Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не более	955	960	Не нормируется. Определение обязательно	

Примечание: 1. Для всех марок топлива содержание водорастворимых кислот и щелочей, сероводорода – отсутствие.

2. * – для мазута из высокопарафинистых нефтей.

3. Мазуты марок 40 и 100, изготовленные из высокопарафинистых нефтей, не предназначены для судовых котельных установок.

Котельные топлива, а также **флотские мазуты** производят только из тех газовых конденсатов, которые имеют в своем составе фракции, выкипающие при температурах выше 320–350 °С.

1.3.6. Газовая сера

Газовая (техническая) сера является одним из основных продуктов некоторых газохимических производств, например Астраханского ГПЗ. Помимо газовой серы, производимой из природных, попутных и коксовых газов, бывает природная сера, получаемая из самородных серных руд. Основные требования к качеству природной и газовой серы приведены в табл. 1.13, а гранулометрический состав серы, поставляемой потребителям в комовом, гранулированном и молотом виде, – в табл. 1.14.

Таблица 1.13

Технические требования к сере по ГОСТ 127

Показатель	Норма для серы						
	природная, сорт				газовая, сорт		
	9995	9990	9950	9920	9998	9985	9900
Содержание: серы, %, не менее	99,95	99,90	99,50	99,20	99,98	99,85	99,00
зола, в том числе железа, марганца и меди, %, не более	0,03	0,05	0,2	0,4	0,008	0,1	0,4

Показатель	Норма для серы						
	природная, сорт				газовая, сорт		
	9995	9990	9950	9920	9998	9985	9900
Содержание: кислот в пересчете на сер- ную кислоту, %, не более	0,002	0,004	0,01	0,02	0,0015	0,005	0,02
органических веществ, %, не более	0,03	0,06	0,25	0,5	0,001	0,10	0,50
мышьяка, %, не более	0,0000	0,0000	0,000	0,003	0,0000	0,01	0,05
селена, %, не более	0,0000	0,0000	0,000	0,04	Не нормируется		
железа, %, не более	0,02	0,02	0,02	Не нормируется			
марганца, %, не более	0,001	0,001	0,001	Не нормируется			
меди, %, не более	0,001	0,001	0,001	Не нормируется			
влаги, %, не более	0,1	0,2	1,0	1,0	0,02	0,2	0,5
механических загрязнений (бумага, песок, дерево)	Не допускается						

Примечание: Для серы, поставляемой в жидком виде, не нормируется.

Таблица 1.14

**Гранулометрический состав комовой, гранулированной
и молотой серы 1–4 классов по ГОСТ 127**

Показатель	Норма для серы видов						
	комо- вая	гранулированная		молотая			
		1 кл.	2 кл.	1 кл.	2 кл.	3 кл.	4 кл.
Остаток на сите*, %, не более: – 0,14 мм	–	–	–	Отс.	0,1	3,0	4,0
– 0,07 мм	–	–	–	3,0	3,5	4,0	Не норм.
Класс зерен размером, %, не менее: – 0,5–3,2 мм	–	90	Не норм.	–	–	–	–
– 0,5–7,0 мм	–	–	90	–	–	–	–
Прохождение через сито** размером 200 мм, %, не менее	95	–	–	–	–	–	–

*Сито по ГОСТ 3584-73.

**Сито по ГОСТ 3526-82.

1.3.7. Одорант

Для одорирования газа используют тиолы (меркаптаны). Ранее в качестве одоранта газа применяли этантиол концентрацией не менее 99,5 % мас., который получали синтетическим путем. В настоящее время на Оренбургском ГПЗ производят одорант путем выделения смеси тиолов из газового конденсата. Состав этого одоранта следующий (% мас.):

- этантиол – 33;
- 2-пропантиол – 42;
- 2-метил-2-пропантиол – 1,0;
- 1-пропантиол – 10,0;
- 2-бутантиол – 14,0.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. На какие группы классифицируется продукция, вырабатываемая на газопромысловых и газоперерабатывающих установках? Кратко охарактеризуйте каждую группу.
2. Назовите характерные признаки компонентных составов природных газов.
3. Назовите примерные физико-химические характеристики газовых конденсатов.
4. Каким требованиям должны отвечать показатели качества транспортируемого по магистральным газопроводам товарного природного газа?
5. Для каких целей в ШФЛУ ограничивается содержание метана и этана?
6. Назовите области применения ШФЛУ и выделенных из нее узких углеводородных фракций и индивидуальных углеводородов.
7. Назовите достоинства и недостатки сжиженного газа как моторного топлива.
8. По каким классификационным признакам различаются газовые конденсаты?
9. Каким требованиям должны отвечать показатели качества стабильного газового конденсата и почему?
10. Назовите основные продукты, получаемые из газового конденсата.

Г Л А В А 2

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСЧЕТА ОСНОВНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО ГАЗА, КОНДЕНСАТА И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

При проведении научно-исследовательских работ, проектировании и эксплуатации технологических процессов переработки природного газа и газового конденсата необходимо знание основных физико-химических характеристик сырья и продуктов его переработки.

В настоящей главе приведены современные методы (в основном расчетные) определения таких характеристик, как компонентный состав газа, фракционный состав газового конденсата и жидких продуктов его переработки, плотность, молекулярная масса, энтальпия, константы фазового равновесия. Необходимо отметить, что методы определения характеристик газового конденсата и жидких продуктов его переработки аналогичны методам, применяемым для нефти и нефтепродуктов.

2.1. Компонентный состав газа

Одной из важнейших физико-химических характеристик природного газа является его компонентный состав, т. е. содержание в газе углеводородных и неуглеводородных компонентов в массовых, объемных или мольных процентах, или долях. По компонентному составу газа определяются направления его дальнейшей переработки и применения, а также такие характеристики, как плотность, теплота сгорания (низшая и высшая), молекулярная масса, число Воббе и др.

В качестве примера в табл. 2.1 приведен компонентный состав природного газа Астраханского газоконденсатного месторождения.

Таблица 2.1

Компонентный состав природного газа Астраханского газоконденсатного месторождения

Компонент	Содержание, % об.		Компонент	Содержание, % об.	
	отдельно	суммарно		отдельно	суммарно
Водяной пар	0,12	0,12	изо-пентан	0,13	99,55
Сероводород	22,53	22,65	н-пентан	0,20	99,75
Диоксид углерода	15,31	37,96	Гексаны	0,09	99,84
Азот	2,85	40,81	Гептаны	0,05	99,89
Метан	56,02	96,83	Октаны	0,02	99,91
Этан	1,60	98,43	Серооксид углерода	0,06	99,97
Пропан	0,77	99,20	Сероуглерод	следы	99,97
изо-бутан	0,09	99,29	Меркаптаны	0,03	100,00
н-бутан	0,13	99,42			

Компонентный состав природного газа определяют только экспериментальным путем в лабораторных условиях по ГОСТ 14920, 23781, 17556 и 11382.

2.2. Фракционный состав газового конденсата и жидких продуктов его переработки

Одним из основных свойств газового конденсата и нефти, по которым определяется направление их дальнейшей переработки на нефтегазоперерабатывающих заводах и производится расчет аппаратуры (в частности, ректификационных колонн), является фракционный состав.

Фракционным составом называется зависимость количества выкипающего продукта, выраженного в массовых или объемных процентах от общего количества взятого продукта, от температуры кипения. **Фракцией** называется часть продукта дистилляции нефти или газового конденсата, выкипающая в определенном температурном интервале.

Фракционный состав по истинной температуре кипения (ИТК) может быть представлен в табличном (табл. 2.2) или графическом (рис. 2.1) виде.

Таблица 2.2

Фракционный состав по ИТК газового конденсата Астраханского газоконденсатного месторождения

№	Фракции, °С	Выход, % мас.		№	Фракции, °С	Выход, % мас.	
		отдельно	суммарно			отдельно	суммарно
1	Газ	1,79	1,79	18	210–220	2,30	59,19
2	н.к.–60	5,41	7,20	19	220–230	2,28	61,47
3	60–70	4,52	11,72	20	230–240	2,17	63,64
4	70–80	1,54	13,26	21	240–250	2,11	65,75
5	80–90	2,38	15,64	22	250–260	2,32	68,07
6	90–100	5,58	21,22	23	260–270	2,03	70,10
7	100–110	2,97	24,19	24	270–280	1,90	72,00
8	110–120	3,59	27,78	25	280–290	2,03	74,03
9	120–130	3,03	30,81	26	290–300	2,62	76,65
10	130–140	5,01	35,82	27	300–310	3,05	79,70
11	140–150	3,30	39,12	28	310–320	1,50	81,20
12	150–160	2,85	41,97	29	320–330	1,96	83,16
13	160–170	4,34	46,31	30	330–340	1,50	84,66
14	170–180	3,33	49,64	31	340–350	1,45	86,11
15	180–190	2,04	51,68	32	350–360	1,16	87,37
16	190–200	2,90	54,58	33	Остаток	12,73	100,00
17	200–210	2,31	56,89				

При графическом изображении фракционного состава (рис. 2.1) предпочтительнее на оси абсцисс наносить процентный выход отдельных фракций, а на оси ординат – их температуры выкипания.

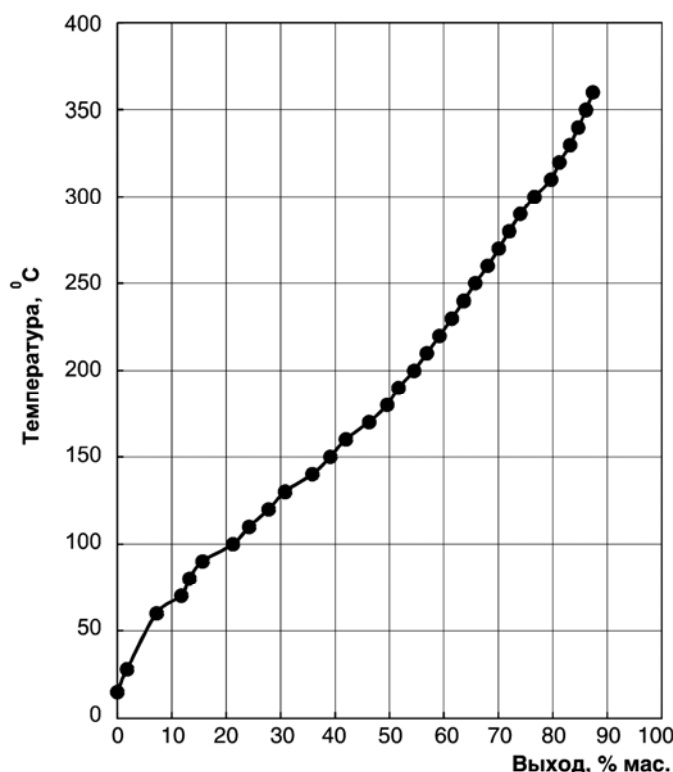


Рис. 2.1. Фракционный состав по ИТК (ГОСТ 11011) стабильного газового конденсата Астраханского газоконденсатного месторождения

В настоящее время существует несколько лабораторных способов определения фракционного состава газового конденсата, нефти и нефтепродуктов:

- разгонка в стандартных колбах по ГОСТ 2177 или ГОСТ 10120;
- дистилляция в лабораторных ректификационных колоннах (включая и разгонку на аппарате АРН-2 по ГОСТ 11011) и получение состава по ИТК нефти, газового конденсата и нефтепродуктов;
- получение зависимости доли отгона паров от температуры при однократном испарении (кривая ОИ);
- имитированная дистилляция с получением состава по ИТК на хроматографах, имеющих специальные насадочные колонки.

Первый из этих способов используется для заводского контроля качества нефтегазопродуктов, в регламентах и ГОСТах на качество товарных нефтегазопродуктов и как базовая информация в расчетных методах определения фракционного состава. Второй способ реализуется значительно реже, чем первый, однако он является основой большинства технологических расчетов, в частности расчета процесса дистилляции газового конденсата, нефти и нефтепродуктов.

Составы по кривой ОИ (третий способ) определяются в лабораторных условиях только для научно-исследовательских целей. В основном составы по кривой ОИ получают расчетным путем, как будет показано ниже.

Экспериментальное определение фракционного состава по ИТК на лабораторных колоннах и хроматографическим способом (имитированная дистилляция) является сложным и трудоемким анализом, требующим наличия специальной аппаратуры и высокой квалификации лаборанта, поэтому его доступность ограничена специализированными исследовательскими лабораториями и институтами. Кроме того, при проектных расчетах ректификационных колонн, эвапораторов, сепараторов возникает необходимость в знании составов по ИТК газового конденсата, нефти и нефтепродуктов, для переработки которых проектируется эта аппаратура и составы которых заданы по ГОСТ 2177.

Еще более сложным является экспериментальное определение кривых ОИ, без которых не может обойтись ни один проектный расчет. По этим кривым находится температура выхода продуктов ректификации из колонны или фазовое состояние нефтегазопродукта.

Существует несколько методов расчетного определения фракционных составов: С.Н. Обрядчикова и Е.В. Смидович, А.И. Скобло, Нельсона, Эдмистера и Ван-Винкла [23].

Наиболее точным методом пересчета фракционных составов по ГОСТ 2177 в ИТК и ОИ для светлых нефтегазопродуктов является метод Эдмистера, порядок расчетов по которому следующий:

1. По температуре выкипания 50 % об. по ГОСТ 2177 с помощью графика (рис. 2.2) определяется разница между температурой выкипания 50 % мас. по ИТК (или ОИ) и 50 % об. по ГОСТ 2177 :

$$\Delta t_{50} = t_{50}^{\text{ИТК}} - t_{50}^{\text{ГОСТ}} . \quad (2.1)$$

2. Найденная разница откладывается в системе координат, где нанесена кривая разгонки по ГОСТ (ось абсцисс в этом случае выражена в массовых процентах для строящейся кривой ИТК).

3. Определяется средний уклон кривой разгонки по ГОСТ 2177 на участках 0–10 %, 10–30 %, 30–50 %, 50–70 %, 70–90 %, 90–100 %:

$$\begin{aligned} i_{0-10}^{\text{ГОСТ}} &= (t_{10} - t_{\text{н.к}}) / 10 ; \\ i_{10-30}^{\text{ГОСТ}} &= (t_{30} - t_{10}) / 20 \end{aligned} \quad (2.2)$$

и т. д., где $t_{\text{н.к}}$, t_{10} , t_{30} – температуры начала кипения, выкипания 10, 30 % об. и т. д.

4. По значениям $i_{0-10}^{\text{ГОСТ}}$, $i_{10-30}^{\text{ГОСТ}}$ и т. д. с помощью графика (рис. 2.3) определяются уклоны кривой ИТК (или ОИ) на тех же участках, но выраженные в массовых процентах: $t_{0-10}^{\text{ИТК}}$, $t_{10-30}^{\text{ИТК}}$ и т. д.

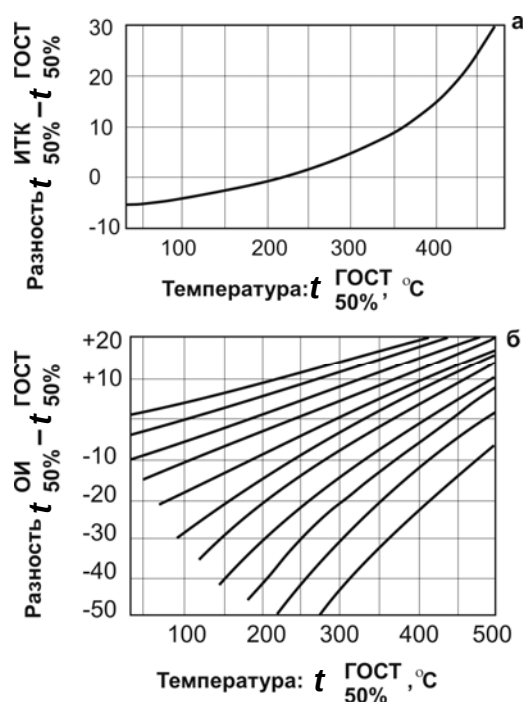


Рис. 2.2. Кривые для определения температуры выкипания 50 % по ИТК (а) и ОИ (б) (цифры на кривых – уклон кривой фракционного состава по ГОСТ между точками 10–30 % об.)

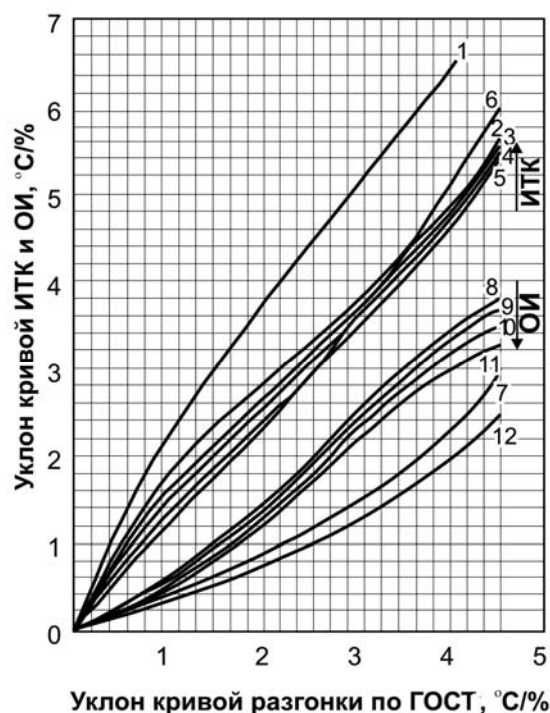


Рис. 2.3. График для построения кривых ИТК и ОИ:

ИТК: 1 – 0–10 %; 2 – 10–30 %; 3 – 30–50 %; 4 – 50–70 %; 5 – 70–90 %; 6 – 90–100 %;
 ОИ: 7 – 0–10 %; 8 – 10–30 %; 9 – 30–50 %; 10 – 50–70 %; 11 – 70–90 %; 12 – 90–100 %

5. Полученные значения уклонов кривой ИТК (или ОИ) используются для расчета соответствующих температур, причем базовой точкой этого расчета является температура $t_{50}^{\text{ИТК}}$, полученная ранее (см. п. 1 данной расчетной методики):

$$\begin{aligned} t_{30}^{\text{ИТК}} &= t_{50}^{\text{ИТК}} - 20 \times i_{30-50}^{\text{ИТК}} ; \\ t_{10}^{\text{ИТК}} &= t_{30}^{\text{ИТК}} - 20 \times i_{10-30}^{\text{ИТК}} ; \\ t_{\text{н.к}}^{\text{ИТК}} &= t_{10}^{\text{ИТК}} - 10 \times i_{0-10}^{\text{ИТК}} ; \\ t_{70}^{\text{ИТК}} &= t_{50}^{\text{ИТК}} + 20 \times i_{50-70}^{\text{ИТК}} ; \\ t_{90}^{\text{ИТК}} &= t_{70}^{\text{ИТК}} + 20 \times i_{70-90}^{\text{ИТК}} ; \\ t_{\text{к.к}}^{\text{ИТК}} &= t_{90}^{\text{ИТК}} + 10 \times i_{90-100}^{\text{ИТК}} . \end{aligned} \quad (2.3)$$

Полученные температуры откладываются в системе координат «температура–массовый отгон», и по полученным точкам проводится плавная кривая ИТК (или ОИ).

Метод Эдмистера для тяжелых нефтяных или газоконденсатных фракций, кипящих выше 350 °С, дает значительные погрешности по сравнению с экспериментальным определением кривой ИТК. Для таких фракций О.К. Одинцовым были построены вспомогательные кривые (рис. 2.4, 2.5), с помощью которых на основе разгонки по ГОСТ 10120 или на колбе А.К. Мановяна (% об.) строится кривая ИТК (% мас.). Методика построения аналогична описанной выше.

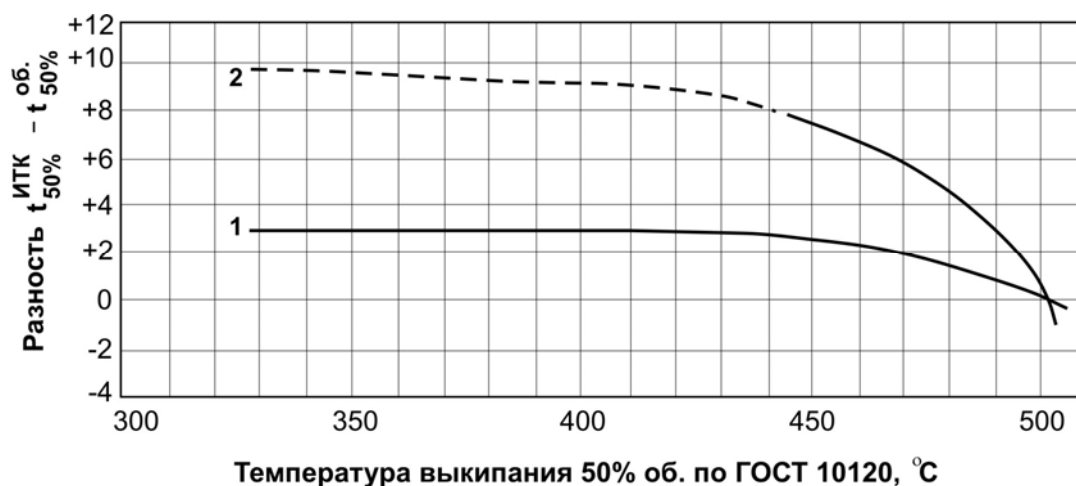


Рис. 2.4. График для пересчета температур 50 % отгона по кривым ИТК и на основе разгонки по ГОСТ 10120:

1 – основная кривая; 2 – вспомогательная кривая для высокопарафинистых тяжелых цилиндрических дистиллятов с содержанием фракций выше 500 °С более 15 % об.

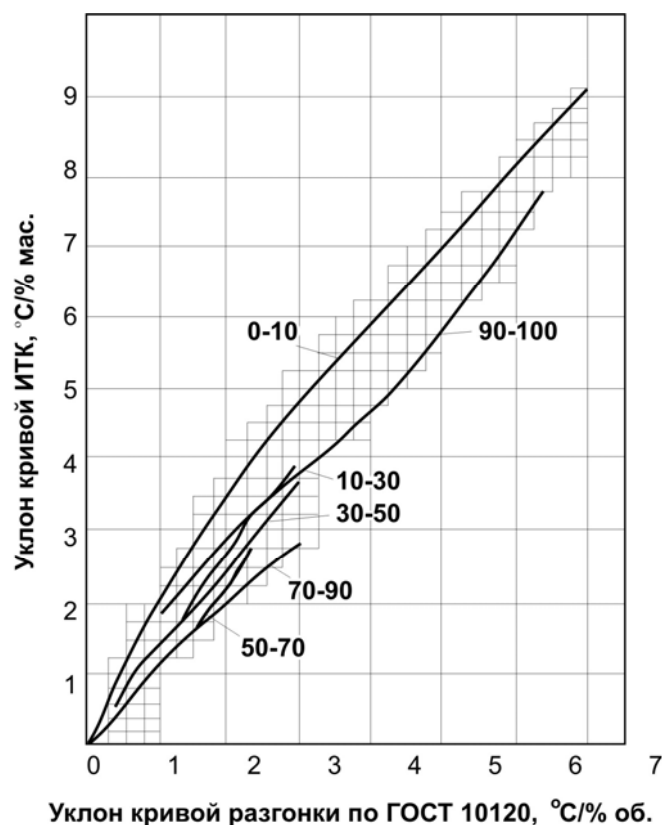


Рис. 2.5. График для построения ИТК тяжелых нефтепродуктов по разгонке по ГОСТ 10120 (цифры на кривых – интервал, в котором определяется уклон)

Кривую ОИ для тяжелых нефтегазопродуктов рекомендуется строить на основе пересчета разгонки по ГОСТ 2177 по методам Ван-Винкла или С.Н. Обрядчикова и Е.В. Смидович [23].

Первый из этих методов заключается в использовании графика для построения кривых ОИ тяжелых нефтегазопродуктов, полученного на основании обобщения большого количества экспериментальных данных (рис. 2.6.) В этом случае для нескольких температурных точек кипения по ГОСТ определяются по графику (а) соответствующие «неисправленные» температуры по кривым ОИ, а затем эти температуры «исправляются» по графику (б).

Порядок построения кривой ОИ по методу С.Н. Обрядчикова и Е.В. Смидович заключается в следующем. Вычисляют наклон кривой ИТК (экспериментальной или построенной по Эдмистеру) по уравнению:

$$i_{70-10}^{\text{ИТК}} = (t_{70} - t_{10}) / 60, \quad (2/3)$$

где $t_{70}^{\text{ИТК}}$ и $t_{10}^{\text{ИТК}}$ – соответственно температуры выкипания по кривой ИТК 70 и 10 % мас. отгона, °С.

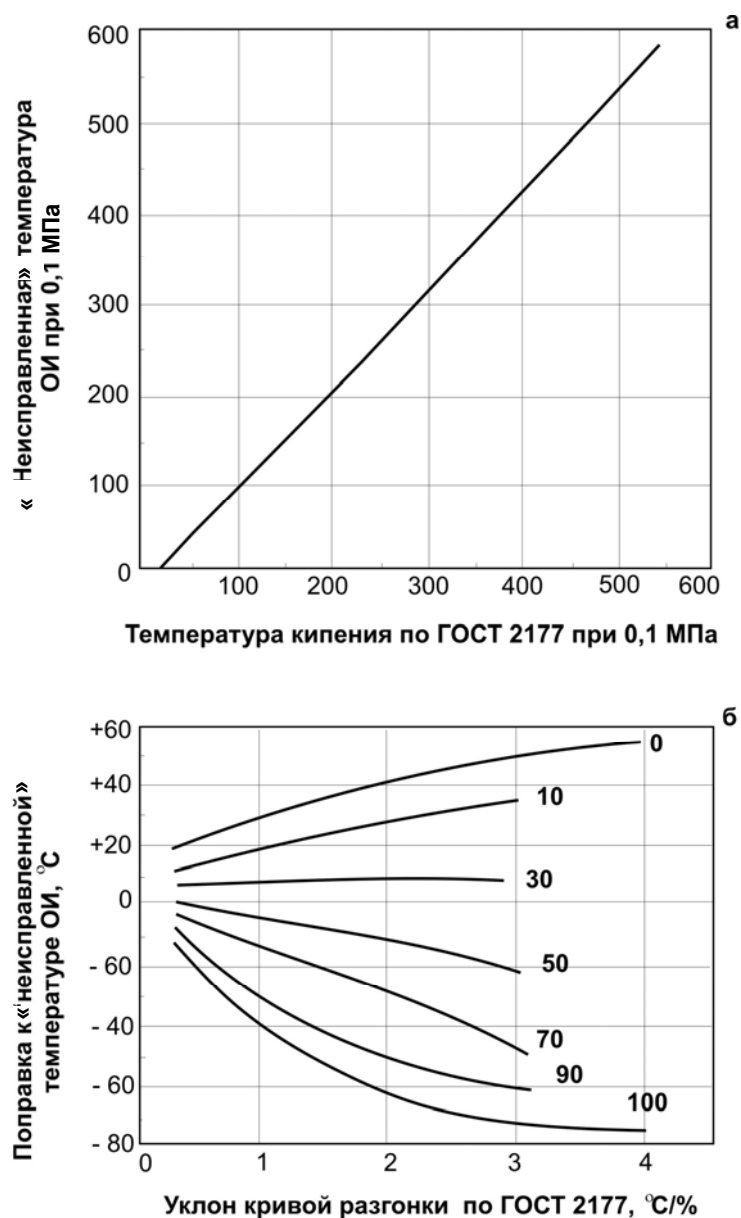


Рис. 2.6. График Ван-Винкла для построения кривых ОИ:

а – «неисправленной» кривой ОИ; *б* – для вычисления поправок:

0 – для уклона между точками 0–30 %; 10–90 – для уклона между точками 10–70 %;

90–100 – для уклона между точками 70–100 %

Находят температуру 50 % мас. отгона. По графику (рис. 2.7) из точки, отвечающей наклону кривой ИТК, опускают и восстанавливают перпендикуляр до пересечения с кривыми, соответствующими температурам 50 % мас. отгона нефтегазопродукта по ИТК. Из точек пересечения с названными кривыми проводят горизонталы, которые отсекают на оси ординат величины отгона (в % мас.) по кривой ИТК, соответствующие температурам начала и конца однократного испарения.

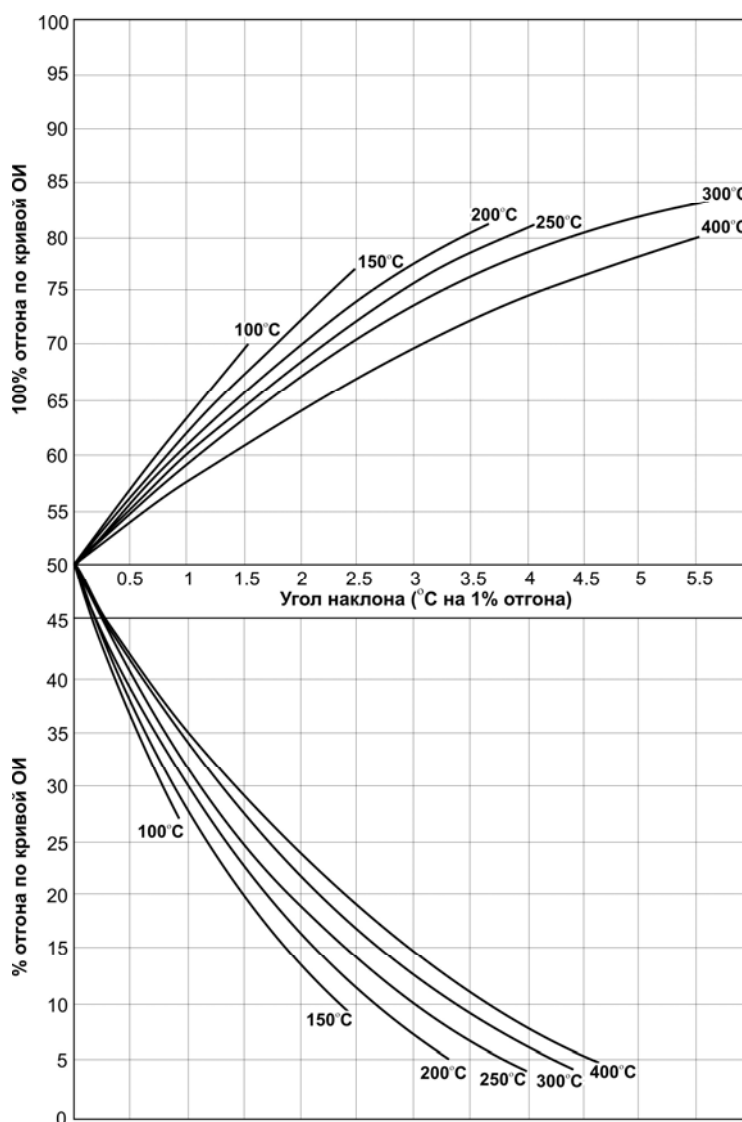


Рис. 2.7. График С.Н. Обрядчикова и Е.В. Смидович. Значения температуры на кривых соответствуют температурам 50 % отгона нефтепродукта

Для построения кривой ОИ нефтегазопродуктов любого фракционного состава можно воспользоваться расчетным методом, основанным на допущении, что в большинстве случаев кривая ОИ близка к прямой. Этот метод заключается в следующем.

Расчетом по фракционному составу (ИТК в мольных процентах) определяются температуры начала и конца однократного испарения соответственно по уравнениям:

$$\sum P_i' \cdot X_{oi}' = \Pi; \quad (2.4)$$

$$\sum \frac{Y_{oi}' \cdot \Pi}{P_i''} = 1. \quad (2.5)$$

где X_{oi}' , Y_{oi}' – концентрация условных компонентов (фракций, на которые разделена кривая ИТК) в жидкой и паровой фазах соответственно, мольные

доли; P – давление, при котором строится кривая ОИ, Па; $P_i^{t'}$ и $P_i^{t''}$ – давление насыщенных паров условных компонентов при температурах t' и t'' , Па; t' и t'' – температуры начала и конца однократного испарения, °С.

Эти уравнения решаются подбором температур t' и t'' , при которых удовлетворяются равенства. Затем между температурами t' и t'' проводится прямая ОИ.

Возможно также построение кривой ОИ на основании расчетов парожидкостного равновесия.

Резюмируя вышесказанное, следует сделать вывод, что пересчет кривой разгонки по ГОСТ 2177 в кривые ИТК для светлых нефтепродуктов рекомендуется проводить методом Эдмистера, а для темных нефтепродуктов – методом О.К. Одинцова. Пересчет кривой разгонки по ГОСТ 2177 в кривую ОИ для светлых нефтепродуктов целесообразно выполнять расчетным методом и методом Эдмистера, а для темных нефтепродуктов – расчетным методом, а также методами Ван-Винкла и С.Н. Обрядчикова, Е.В. Смидович.

2.3. Плотность

Абсолютная плотность – это масса единицы объема вещества, она измеряется в кг/м^3 . **Относительная плотность** – это отношение массы единицы объема вещества к массе той же единицы объема другого вещества. Относительная плотность является величиной безразмерной. Знание плотности необходимо для проведения целого ряда инженерных расчетов в химической технологии переработки нефти и газа (определение массы жидкостей и газов в заданных объемах, определение расхода продуктов, расчет трубопроводов и т. д.). Плотность чистых веществ и их смесей используется при расчете других их теплофизических свойств.

Абсолютную плотность газа в лабораторных условиях определяют пикнометрическим способом по ГОСТ 17310. Однако на практике зачастую используют нижеприведенные расчетные методы.

Для идеальных газов и паров их плотность при нормальных условиях (0 °С; 0,1 МПа) $\rho_{н.у}$ можно рассчитать по формуле:

$$\rho_{н.у} = \frac{M}{22,414}, \text{ кг/м}^3, \quad (2.6)$$

где M – молекулярная масса газа.

Плотность идеального газа или пара ρ при условиях, отличных от нормальных, вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{121,9 \cdot M \cdot P}{T}, \text{ кг/м}^3, \quad (2.7)$$

где M – молекулярная масса газа и пара; P – расчетное давление, МПа; T – расчетная температура, К.

Плотность реальных газов и паров определяют с учетом фактора сжимаемости по следующей формуле [17]:

$$\rho = \frac{M}{RT} \cdot \frac{P}{Z}, \text{ кг/м}^3, \quad (2.8)$$

где M – молекулярная масса газа или пара; ρ – абсолютная плотность газа или пара, кг/м³; P – давление, МПа; T – температура, К; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,315$ кДж/(кмоль $\times$ К); Z – фактор сжимаемости.

Для определения фактора сжимаемости Z используется уравнение [17]:

$$Z = Z^{(0)} + wZ^{(1)}, \quad (2.9)$$

где $Z^{(0)}$ – фактор сжимаемости для простых веществ; w – фактор ацентричности; $Z^{(1)}$ – поправочная функция, учитывающая несферичность молекул.

Величины $Z^{(0)}$, $Z^{(1)}$ и w определяют соответственно по прил. 1–3 в зависимости от приведенных температуры $T_{\text{пр}}$ и давления $P_{\text{пр}}$:

$$T_{\text{пр}} = \frac{T}{T_{\text{кр}}}; P_{\text{пр}} = \frac{P}{P_{\text{кр}}}, \quad (2.10)$$

где T – температура газа, К; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура, К; P – давление газа, МПа; $P_{\text{кр}}$ – критическое давление, МПа.

Критические температура и давление некоторых газов и паров приведены в прил. 1.

Плотность газо- и парообразных смесей является аддитивным свойством и определяется по формуле:

$$\rho_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n \rho_i \cdot y_i, \text{ кг/м}^3, \quad (2.11)$$

где $\rho_{\text{см}}$ – абсолютная плотность смеси газов или паров, кг/м³; ρ_i – абсолютная плотность i -го компонента смеси, кг/м³; y_i – массовая доля i -го компонента в смеси.

Факторы сжимаемости $Z_{\text{сж}}$ и ацентричности $w_{\text{сж}}$ для смесей реальных газов вычисляют с использованием соответствующих параметров:

$$T_{\text{пкр}} = \sum_{i=1}^n y'_i \cdot T_{\text{кр},i}, \quad (2.12)$$

$$P_{\text{пкр}} = \sum_{i=1}^n y'_i \cdot P_{\text{кр},i}, \quad (2.13)$$

$$w_{\text{см}} = \sum_{i=1}^n y'_i \cdot w_i, \quad (2.14)$$

где $T_{\text{пкр}}$ – псевдокритическая температура, К; $T_{\text{кр},i}$ – критическая температура i -го компонента, К; $P_{\text{пкр}}$ – псевдокритическое давление, МПа; $P_{\text{кр},i}$ – критическое давление i -го компонента, МПа; $w_{\text{см}}$ – фактор ацентричности смеси; w_i – фактор ацентричности i -го компонента; y'_i – мольная доля i -го компонента; n – количество компонентов в смеси.

Далее плотность реальной смеси рассчитывают по формуле (2.8), подставляя среднюю молекулярную массу смеси газов (см. п. 2.4).

Относительную плотность газа обычно рассчитывают по воздуху, т. е. определяют частное от деления абсолютной плотности газа при нормальных условиях на абсолютную плотность воздуха при этих же условиях ($1,293 \text{ кг/м}^3$).

Плотность жидких газоконденсатных и нефтяных продуктов является функцией фракционного состава и зависит от температуры: понижается с повышением последней.

В практике нефтегазопереработки чаще определяют относительную плотность жидких продуктов, которая является безразмерной величиной, показывающей отношение плотности продукта при температуре t_1 к плотности дистиллированной воды при температуре t_2 . Стандартными температурами в некоторых странах, в том числе в России, приняты для воды $t_2 = 4 \text{ }^\circ\text{C}$, для нефтепродукта $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, в других странах, например в США, стандартной температурой нефтепродукта и воды является $t_1 = t_2 = 60 \text{ }^\circ\text{F}$, что примерно соответствует $15 \text{ }^\circ\text{C}$.

Поскольку плотность воды при $4 \text{ }^\circ\text{C}$ равна единице, численные значения относительной и абсолютной плотности совпадают.

Понижение плотности жидких продуктов с повышением температуры происходит по линейному закону, найденному Д.И. Менделеевым и выражаемому формулой, справедливой до $150\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20), \quad (2.15)$$

где ρ_4^t – относительная плотность продукта при заданной температуре t ; ρ_4^{20} – относительная плотность продукта при стандартной температуре ($20 \text{ }^\circ\text{C}$); α – поправка на изменение плотности при изменении температуры на $1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Значения средней температурной поправки α для жидких нефтегазопродуктов приведены в прил. 4.

Для этих же целей, но в более широком интервале температур (до $300\text{--}320 \text{ }^\circ\text{C}$) может быть использовано также следующее уравнение, полученное в результате обобщения экспериментальных данных:

$$\rho^t = 1000\rho_4^{20} - \frac{0,58}{\rho_4^{20}}(t - 20) - \frac{[t - 1200(\rho_4^{20} - 0,68)]}{1000}(t - 20), \quad (2.16)$$

где ρ^t – плотность продукта при температуре $t \text{ (}^\circ\text{C)}$, кг/м^3 .

В ряде случаев возникает необходимость пересчета относительной плотности ρ_4^{20} в относительную плотность ρ_{15}^{15} и наоборот. В этом случае можно воспользоваться любым из уравнений:

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + 5\alpha, \quad (2.17)$$

$$\rho_{15}^{15} = \rho_4^{20} + \frac{0,0035}{\rho_4^{20}}, \quad (2.18)$$

где α – температурная поправка по прил. 4.

Для определения относительной плотности узких газоконденсатных и нефтяных фракций (условных компонентов), выкипающих в интервале температур не более 25 °С, рекомендуется пользоваться формулой А.К. Мановяна:

$$\rho_{15}^{15} = \rho \left(\frac{t_{cp}}{100} \right)^n, \quad (2.19)$$

где t_{cp} – средняя температура кипения фракции (условного компонента), °С.

Коэффициенты вычисляют из выражений:

$$\rho = 0,65 + 0,09(\rho_4^{20})_н, \quad (2.20)$$

$$n = 0,13 - 0,0011(t_3)_н, \quad (2.21)$$

где $(\rho_4^{20})_н$ и $(t_3)_н$ – относительная плотность и температура застывания газового конденсата или нефти (°С).

Для приближенных расчетов можно использовать следующие значения ρ и n :

а) для парафинистых газовых конденсатов, нефтей и нефтепродуктов из них $\rho = 0,736$, $n = 0,130$;

б) для сернистых газовых конденсатов, нефтей и нефтепродуктов из них $\rho = 0,722$, $n = 0,159$.

2.4. Молекулярная масса

Молекулярная масса компонентов газа определяется по их химической формуле с учетом атомных масс входящих в их молекулы элементов.

Определение молекулярной массы смеси газов целесообразно проводить по правилу аддитивности:

$$M_{см} = \sum_{i=1}^n M_i \cdot y'_i, \quad (2.22)$$

где $M_{см}$ – молекулярная масса смеси газов; M_i – молекулярная масса i -го компонента, входящего в состав смеси; y'_i – мольная или объемная доля i -го компонента в смеси.

Для жидких газоконденсатных и нефтяных продуктов и их узких фракций экспериментальное определение молекулярной массы доступно и целесообразно лишь в исследовательской практике. Вследствие этого для ее нахождения при расчетах аппаратуры технологических установок рекомендуется пользоваться эмпирическими формулами, имеющими ограниченную область применения и неодинаковую степень точности.

Наиболее широкое распространение получила формула Б.П. Воинова [8]:

$$M = 60 + 0,3t_{\text{cp}} + 0,001 t_{\text{cp}}^2, \quad (2.23)$$

где M – молекулярная масса; t_{cp} – средняя молекулярная температура кипения газоконденсатных и нефтяных продуктов или узкой фракции, °С.

Однако эта формула дает надежные результаты лишь для парафиновых углеводородов.

Более точное значение молекулярной массы для любых нефтегазопродуктов дает другая формула Б.П. Воинова, включающая характеризующий фактор K («фактор парафинистости»), по которому можно судить о химической природе нефтепродукта [8]:

$$M = (7K - 21,5) + (0,76 - 0,04K) t_{\text{cp}} + (0,0003K - 0,00245) t_{\text{cp}}^2, \quad (2.24)$$

$$K = \frac{1,216 \sqrt[3]{T_{\text{cp}}}}{\rho_{15}^{15}}, \quad (2.25)$$

$$T_{\text{cp}} = t_{\text{cp}} + 273. \quad (2.26)$$

Использование формулы (2.24) дает наибольшую точность для фракций с интервалом выкипания не более 10–15 °С. Для фракции парафинистых газовых конденсатов и нефтей, имеющих интервал выкипания 25 °С и более и кипящих при температурах выше 300 °С, найденное по формуле Б.П. Воинова значение молекулярной массы следует умножать на коэффициент 0,85.

При использовании формулы Б.П. Воинова определение средней молекулярной массы газовых конденсатов, нефти или нефтепродуктов, кипящих в достаточно широком интервале температур, целесообразно проводить по правилу аддитивности:

$$M_{\text{cp}} = \sum_{i=1}^n x'_i M_i, \quad (2.27)$$

где x'_i – мольная концентрация узких фракций в газовом конденсате, нефти или нефтепродукте, доли; M_i – молекулярная масса каждой узкой фракции, найденная по формуле (2.24).

Между молекулярной массой и относительной плотностью узких газоконденсатных и нефтяных фракций имеется взаимосвязь, которая устанавливается формулой Крэга:

$$M = \frac{44,29 \rho_{15}^{15}}{1,03 - \rho_{15}^{15}}. \quad (2.28)$$

Молекулярную массу смеси нескольких нефтяных и газоконденсатных фракций или нефтепродуктов можно определять по формуле:

$$M_{\text{ср}} = \frac{m_1 + m_2 + \dots + m_n}{\frac{m_1}{M_1} + \frac{m_2}{M_2} + \dots + \frac{m_n}{M_n}}, \quad (2.29)$$

где $m_1, m_2, \dots, m_n$ – массы нефтяных фракций или нефтепродуктов; $M_1, M_2, \dots, M_n$ – соответственно их молекулярные массы.

Формулой (2.29) рекомендуется пользоваться для определения молекулярной массы остатка от перегонки нефти или газового конденсата, если заранее известны молекулярные массы и массы нефти или конденсата и отогнанных из них фракций [8].

2.5. Энтальпия

Для проведения ряда теплотехнических расчетов процессов и аппаратов газоперерабатывающей промышленности (определение тепловых потоков, составление тепловых балансов, расчет процессов конвективного теплообмена и т. п.) необходимо знание энтальпии (теплосодержания) отдельных компонентов и фракций газа и газового конденсата и их смесей в газообразном и жидком состояниях.

Энтальпия идеального газа зависит только от температуры, энтальпия реальных газов и жидкостей – и от давления. При расчетах энтальпии реальных газов и жидкостей вначале определяют «идеальногазовую» энтальпию, а затем вводят поправку, учитывающую отклонение от энтальпии идеального газа. Для вычисления энтальпии идеального газа используется следующее уравнение [17]:

$$H^0 = A \cdot \frac{T}{100} + B \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^2 + C \cdot \left(\frac{T}{100} \right)^3 + D \cdot \frac{100}{T}, \quad (2.30)$$

где H^0 – энтальпия идеального газа, кДж/кг; T – температура, К; A, B, C, D – коэффициенты (см. прил. 5).

Энтальпия реального газа рассчитывается по следующей формуле [17]:

$$H = H^0 - \Delta H, \quad (2.31)$$

где H – энтальпия реального газа, кДж/кг; H^0 – энтальпия идеального газа, вычисленная по формуле (2.30), кДж/кг; ΔH – поправка на давление, кДж/кг.

Поправка на давление вычисляется по следующей формуле:

$$\Delta H = \frac{RT_{\text{кр}}}{M} (\Delta H^{(0)} + w \cdot \Delta H^{(1)}), \quad (2.32)$$

где R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,315$ кДж/(кмоль · К); $T_{\text{кр}}$ – критическая температура, К; M – молекулярная масса; w – фактор ацентричности; $\Delta H^{(0)}, \Delta H^{(1)}$ – функции, учитывающие влияние давления на энтальпию.

Факторы ацентричности w для газов приведены в прил. 1.

Функции $\Delta H^{(0)}$ и $\Delta H^{(1)}$ определяют по прил. 6 и 7 в зависимости от приведенных температуры $T_{пр}$ и давления $P_{пр}$:

$$T_{пр} = \frac{T}{T_{кр}}; P_{пр} = \frac{P}{P_{кр}}, \quad (2.33)$$

где T – температура газа, К; $T_{кр}$ – критическая температура, К; P – давление газа, МПа; $P_{кр}$ – критическое давление, МПа.

Критические температура и давление некоторых газов приведены в прил. 1.

Энтальпия углеводородной смеси известного состава является аддитивным свойством и определяется по формуле [17]:

$$H_{см}^0 = \sum_{i=1}^n H_i^0 \cdot y_i, \quad (2.34)$$

где H_i^0 – энтальпия i -го компонента смеси, кДж/кг; y_i – массовая доля i -го компонента в смеси; n – количество компонентов.

Поправку на давление для смеси реальных газов вычисляют по формулам (2.32) и (2.33), используя вместо критических давлений и температур отдельных компонентов псевдокритические параметры смеси:

$$P_{пкр} = \sum_{i=1}^n P_{кр.i} \cdot y'_i; \quad T_{пкр} = \sum_{i=1}^n T_{кр.i} \cdot y'_i, \quad (2.35)$$

где $P_{кр.i}$, $P_{пкр}$ – критическое давление i -го компонента и псевдокритическое давление смеси, МПа; $T_{кр.i}$, $T_{пкр}$ – критическая температура i -го компонента и псевдокритическая температура смеси, К; y'_i – мольная доля i -го компонента в смеси; n – число компонентов смеси.

При расчете энтальпий смесей реальных газов фактор ацентричности смеси $w_{см}$ выражается через факторы ацентричности отдельных компонентов w_i следующим образом:

$$w_{см} = \sum_{i=1}^n w_i \cdot y'_i, \quad (2.36)$$

где y'_i – мольная доля i -го компонента в смеси.

Энтальпия узких газоконденсатных и нефтяных фракций в общем виде определяется уравнениями:

$$\text{– для жидкостей: } H_t^c = C_p^c \cdot t, \quad (2.37)$$

$$- \text{ для паров } H_t^{\Pi} = C_p^{\text{ж}} \cdot t + r + C_p^{\Pi} (t - t'), \quad (2.38)$$

где $H_t^{\text{ж}}$, H_t^{Π} – энтальпии жидкости и пара, кДж/кг; $C_p^{\text{ж}}$, C_p^{Π} – изобарные теплоемкости для жидкости и пара, кДж/кг; r – скрытая теплота испарения, кДж/кг; t , t' – температура кипения фракции и рабочая температура, при которой определяется энтальпия, °С.

При практических расчетах энтальпия определяется с помощью эмпирических формул. Для определения энтальпии жидких газоконденсатных и нефтяных фракций и продуктов рекомендуется применять формулу Крэга:

$$H_t^{\text{ж}} = \frac{4,187}{\sqrt{\rho_{15}^{15}}} (0,403t + 0,000405t^2), \text{ кДж/кг}, \quad (2.39)$$

где ρ_{15}^{15} – относительная плотность при 15 °С; t – температура, °С.

Для определения энтальпии газоконденсатных или нефтяных паров широко пользуются эмпирической формулой Б.П. Воинова:

$$H_t^{\Pi} = 4,187 \left[(50,2 + 0,109t + 0,00014t^2) \cdot (4 - \rho_{15}^{15}) - 73,8 \right], \text{ кДж/кг} \quad (2.40)$$

или формулой Уэйра и Итона:

$$H_t^{\Pi} = 4,187 \left[127,1 - 50,3\rho_{15}^{15} + (0,435 - 0,109\rho_{15}^{15})t + (0,00056 - 0,000141\rho_{15}^{15}) \cdot t^2 \right], \text{ кДж/кг}. \quad (2.41)$$

В формулах (2.40) и (2.41) условные обозначения аналогичны формуле (2.39).

По формулам (2.39) и (2.41) составлены специальные таблицы, которые можно найти в приложениях литературных источников [12, 13, 21].

2.6. Константа фазового равновесия

Константы фазового равновесия (КФР) используются в инженерных расчетах для решения следующих основных задач:

1. Определение состава равновесных фаз и доли отгона по заданным давлению, температуре и составу исходной смеси.
2. Определение состава одной из равновесных фаз по заданным давлению, температуре и составу второй равновесной фазы.
3. Определение температуры начала кипения по заданным давлению и составу жидкой фазы.
4. Определение температуры конца кипения или начала конденсации по заданным давлению и составу паровой или газовой фазы.

Достоверность этих расчетов зависит от точности определения констант фазового равновесия K_i компонентов смеси, которые представляют собой отношение мольных долей компонентов в газовой фазе y_i к мольным долям тех же компонентов в жидкой фазе x_i ($K_i = y_i' / x_i'$).

Идеальные газы подчиняются закону Рауля и Дальтона, и константу фазового равновесия K_i можно рассчитать следующим образом:

$$K_i = \frac{P_i}{\Pi}, \quad (2.42)$$

где P_i – давление насыщенных паров i -го компонента; Π – общее давление в системе.

Для реальных газов, значительно отклоняющихся от идеальных, давление насыщенных паров компонента и общее давление системы заменяются значениями фугитивности:

$$K_i = f(P_i)/f(\Pi). \quad (2.43)$$

При низком давлении в системе (до 0,4 МПа) и положительных температурах для узких фракций газового конденсата, нефти и нефтепродуктов, кипящих при температурах выше 200 °С, константы фазового равновесия целесообразно находить, используя давление насыщенных паров, определенное по формуле Ашворта:

$$\lg(P - 3\,158) = 7,6715 - \frac{2,68f(T)}{f(T_0)}, \quad (2.44)$$

где P – давление насыщенных паров, Па; T – температура, К; T_0 – средняя температура кипения фракции при атмосферном давлении, К; $f(T)$ – функция температуры T , выражается уравнением:

$$f(T) = \frac{1\,250}{\sqrt{T^2 + 108\,000} - 307,6} - 1. \quad (2.45)$$

Функция $f(T_0)$ определяется аналогично по формуле (2.45).

Для узких фракций газового конденсата и светлых нефтепродуктов при давлении системы выше атмосферного константы фазового равновесия рекомендуется определять с использованием формулы Максвелла:

$$\lg P = 0,7944 \cdot y_0, \quad (2.46)$$

где $y_0 = 10,4 \frac{f(t) - f(t_0)}{31,6 - f(t_0)} + 0,1$; $f(t) = 37 \frac{t}{t + 273}$; t – температура системы, °С;

t_0 – средняя температура кипения узкой фракции, °С; P – давление насыщенных паров фракции, ат (10^5 Па).

При других условиях, характерных для процессов нефтегазопереработки, предпочтителен метод Винна–Хеддена, который распространяется на углеводороды, нефтяные и газоконденсатные фракции и технические газы в интервале температур от –162 до +427 °С и при давлении до 70 МПа.

Номограммы Винна при пониженных и повышенных температурах системы приведены соответственно на рис. 2.8 и 2.9.

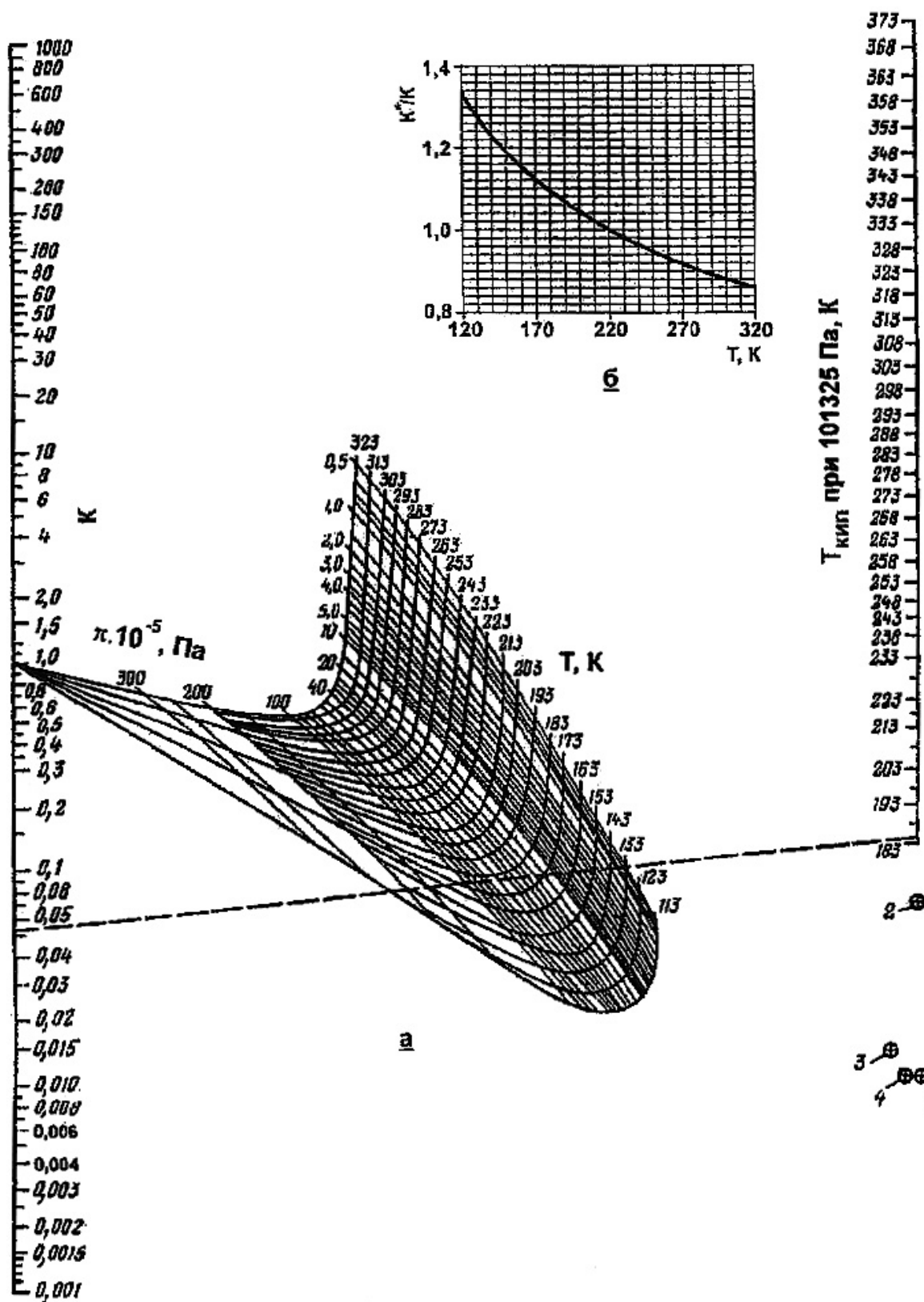


Рис. 2.8. Номограмма Винна для определения констант фазового равновесия в зависимости от температуры и давления в системе и нормальной температуры кипения соединения (вещества, компонента):

a – номограмма Винна для определения констант фазового равновесия при пониженных температурах; *б* – график для определения корректирующего множителя к значению константы фазового равновесия, найденному по соответствующей номограмме *a*;
1 – метан в природном газе; *2* – этилен; *3* – метан в этане; *4* – метан в пропане

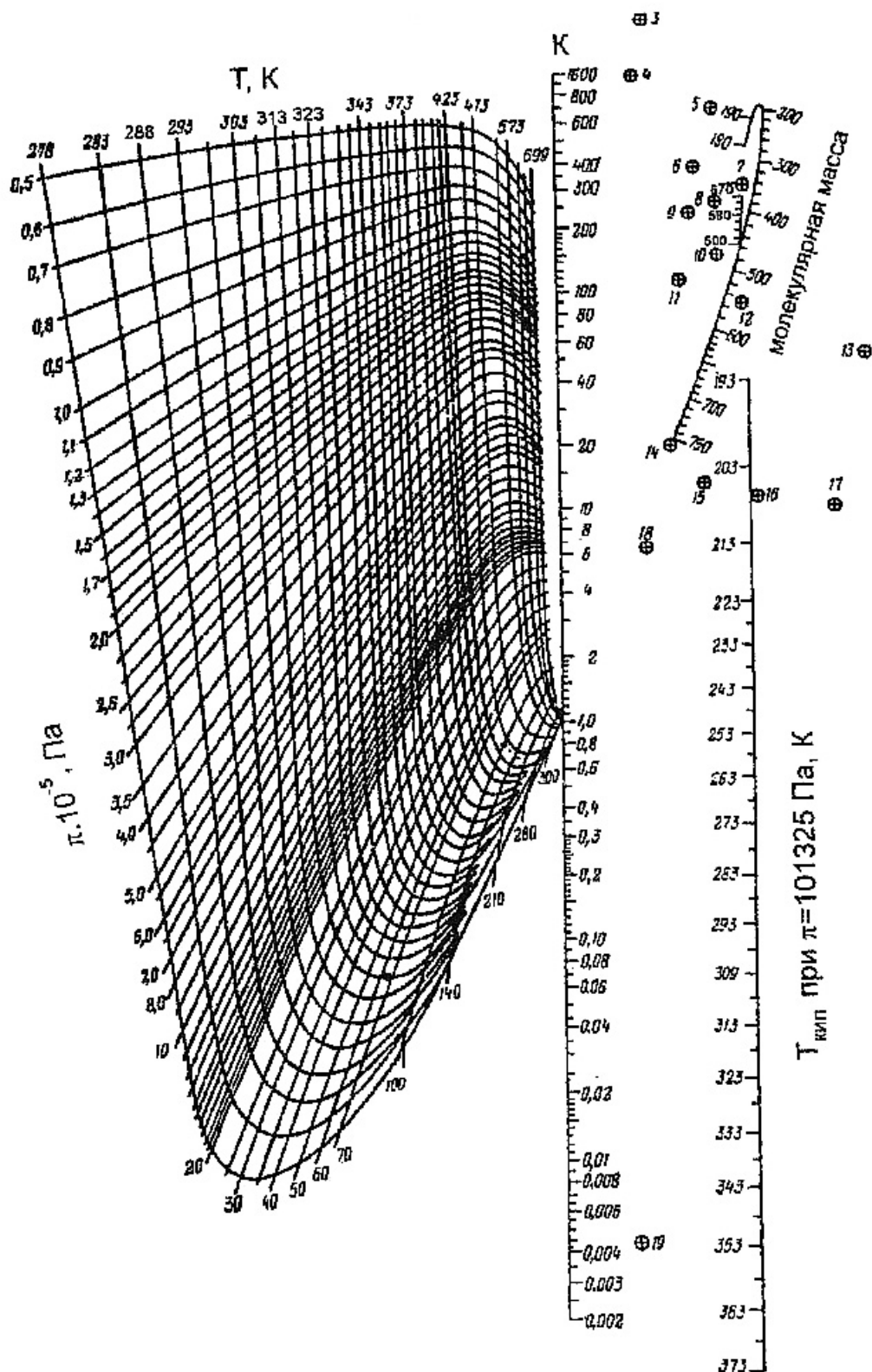


Рис. 2.9. Номограмма Винна для определения констант фазового равновесия при повышенных температурах в зависимости от давления и нормальной температуры кипения соединения: 1 – водород в лигроине; 2 – азот; 3 – водород в бензоле; 4 – водород в толуоле; 5 – окись углерода в декане; 6 – метан в бензоле; 7 – метан в углеводородах C_7-C_{12} и бензине; 8 – метан в риформате; 9 – метан в толуоле; 10 – метан в легких углеводородах (отложена плотность в $кг/м^3$ при 293 К); 11 – метан в циклогексане; 12 – углекислый газ в природном газе и конденсате; 13 – водяной пар в бензине и керосине; 14 – метан в нефти; 15 – сероводород в бензине; 16 – сероводород в природном газе; 17 – пропан в бензоле; 18 – сероводород в газойле; 19 – толуол в метане

Метод Винна–Хеддена применяется достаточно широко и подробно описан в [17, 20].

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение фракционному составу нефти, газового конденсата и нефтепродуктов.
2. Дайте определение фракции нефти, газового конденсата и нефтепродуктов.
3. Какие существуют фракционные составы нефти, газового конденсата и нефтепродуктов? Кратко охарактеризуйте их.
4. Дайте определение плотности нефти, газового конденсата и нефтепродукта.
5. Как плотность жидкого нефтепродукта зависит от температуры?
6. Почему плотность ρ_4^{20} или ρ_{15}^{15} является безразмерной величиной?
7. От каких параметров зависит плотность нефтепродуктов, находящихся в паровой или газообразной фазе?
8. Для чего в инженерных расчетах используются константы фазового равновесия?
9. Для каких расчетов необходимо предварительное определение энтальпий нефти, газового конденсата и нефтепродуктов?
10. В каких случаях используются константы фазового равновесия, определенные по методам Ашворта, Максвелла и Винна–Хеддена?

Г Л А В А 3

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ СЕПАРАЦИИ ПЛАСТОВОЙ СМЕСИ

Природный газ, выходящий из скважин, содержит в своем составе капельную жидкость (газовый конденсат и воду), а также мелкие частички горной породы. Для разделения такой пластовой смеси (газ с дисперсными жидкой и твердой фазами) предназначены установки сепарации, после прохождения которых отсепарированный газ обычно содержит не более 350 мг жидкости на один кубометр газа.

3.1. Классификация и принципиальные технологические схемы установок сепарации

В зависимости от требований по содержанию капельной жидкости и механических примесей, предъявляемых к отсепарированному газу, на установках сепарации пластовой смеси используют различные по конструкции и эффективности сепарационные устройства. По принципу действия эти устройства делятся на гравитационные, инерционные (насадочные), центробежные и фильтрующие, а также комбинированные.

3.1.1. Гравитационные сепараторы

Осаждение дисперсных частиц в гравитационных сепараторах происходит под действием сил тяжести и описывается уравнением:

$$W_{oc} = \sqrt{(4/3)d \cdot (\rho_4 - \rho_d) \cdot g / (\rho_r \varphi)}, \quad (3.1)$$

где W_{oc} – скорости осаждения частиц из газа, м/с; d – диаметр частиц, м; ρ_4 , ρ_r – плотности частиц и газа соответственно, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с²; φ – коэффициент сопротивления газа.

При осаждении сравнительно крупных частиц в маловязкой среде наблюдается турбулентный режим ($\varphi = 0,44$), для легких частиц или большой вязкости среды ее сопротивление проявляется в виде трения и наблюдается ламинарный режим ($\varphi = 24/Re$ – закон Стокса, Re – критерий Рейнольдса), имеется также переходный режим ($\varphi = 18,5/Re^{0,6}$).

Гравитационные сепараторы бывают горизонтальными, вертикальными и шарообразными. Общим для них является наличие отстойной (осадительной) зоны. Наиболее широко распространены на установках сепарации пластовой смеси горизонтальные трехфазные сепараторы, одна из упрощенных

конструкций которых приведена на рис. 3.1. Трехфазным он называется потому, что продуктами сепаратора являются отсепарированный газ, углеводородный газовый конденсат и пластовая вода с механическими примесями. Кроме осадительной зоны, в гравитационных сепараторах имеются входная зона (отбойные пластины) и выходная (улавливающая) зона. В последней устанавливают каплеулавливающий сетчатый пакет или центробежные устройства для отделения унесенных капель жидкости от потока газа.

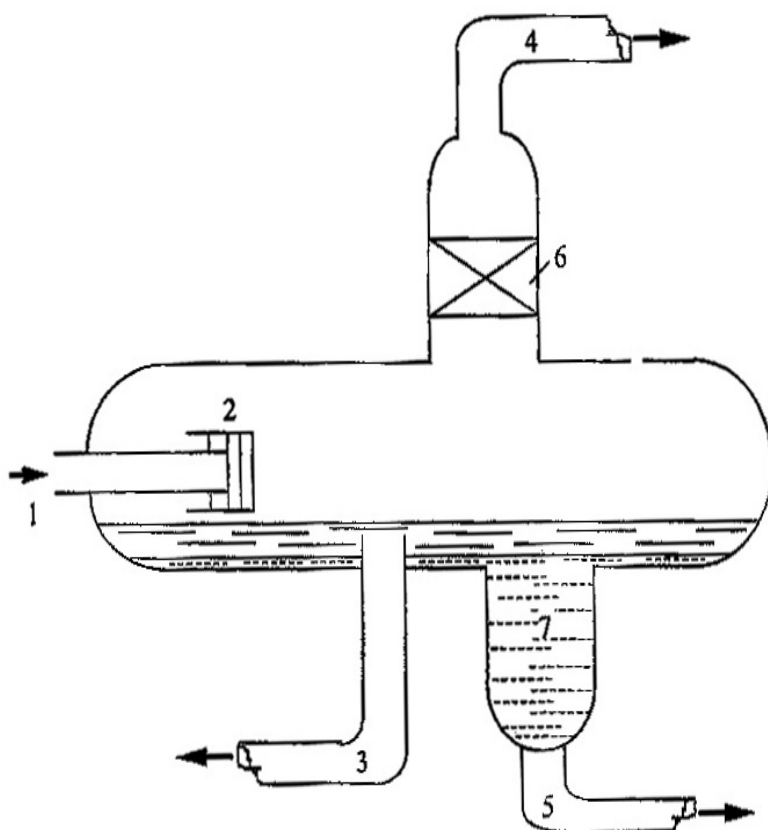


Рис. 3.1. Горизонтальный трехфазный сепаратор:

- 1 – вход пластовой смеси; 2 – отбойные пластины; 3 – выход газового конденсата;
4 – выход отсепарированного газа; 5 – выход загрязненной пластовой воды;
6 – сетчатый отбойный пакет; 7 – встроенный сборник пластовой воды

Из гравитационного сепаратора имеются выходы газового конденсата и загрязненной механическими примесями пластовой воды. Газовый конденсат затем направляют на обезвоживание и обессоливание и далее на переработку, а загрязненная пластовая вода подвергается очистке от механических примесей и углеводородов, затем как правило закачивается обратно в пласт.

Конкретная конструкция гравитационных сепараторов выбирается с учетом таких факторов, как производительность по газу, давление, количество в газе механических примесей, требуемая степень очистки и др. Процесс в гравитационных сепараторах обычно проводят при давлении и температуре пластовой смеси.

3.1.2. Инерционные сепараторы

Инерционные сепараторы представляют из себя аппараты, заполненные насадками с развитой удельной поверхностью контакта (от 10 до 500 м²/м³). Улавливание капель из потока газа происходит за счет их удара о поверхность насадки и резких многократных поворотов потока газа в каналах самой насадки.

В качестве насадки применяют кольца Рашига, многослойные жалюзи из пластин или уголков, а также сетчатые пакеты из рукавной, чулочной вязаной сетки, изготовленной из проволоки диаметром 0,25 мм. Степень улавливания капель такими сепараторами достигает 99 %. Примером сетчатого инерционного сепаратора может служить сетчатый отбойный пакет б, а жалюзийного – отбойные пластины 2 (см. рис. 3.1).

Жалюзийные сепараторы улавливают капли жидкости размером более 20 мкм, а сетчатые – от 5–10 мкм и выше, поэтому сетчатые сепараторы обычно устанавливают на концевых участках ступени очистки газа.

3.1.3. Центробежные сепараторы

В центробежных сепараторах для отделения жидкости от газа используются центробежные силы, возникающие в предварительно закрученном потоке газа.

Существует два типа центробежных сепараторов, различающиеся устройством, закручивающим поток, – циклонные и прямоточные (рис. 3.2, а и б).

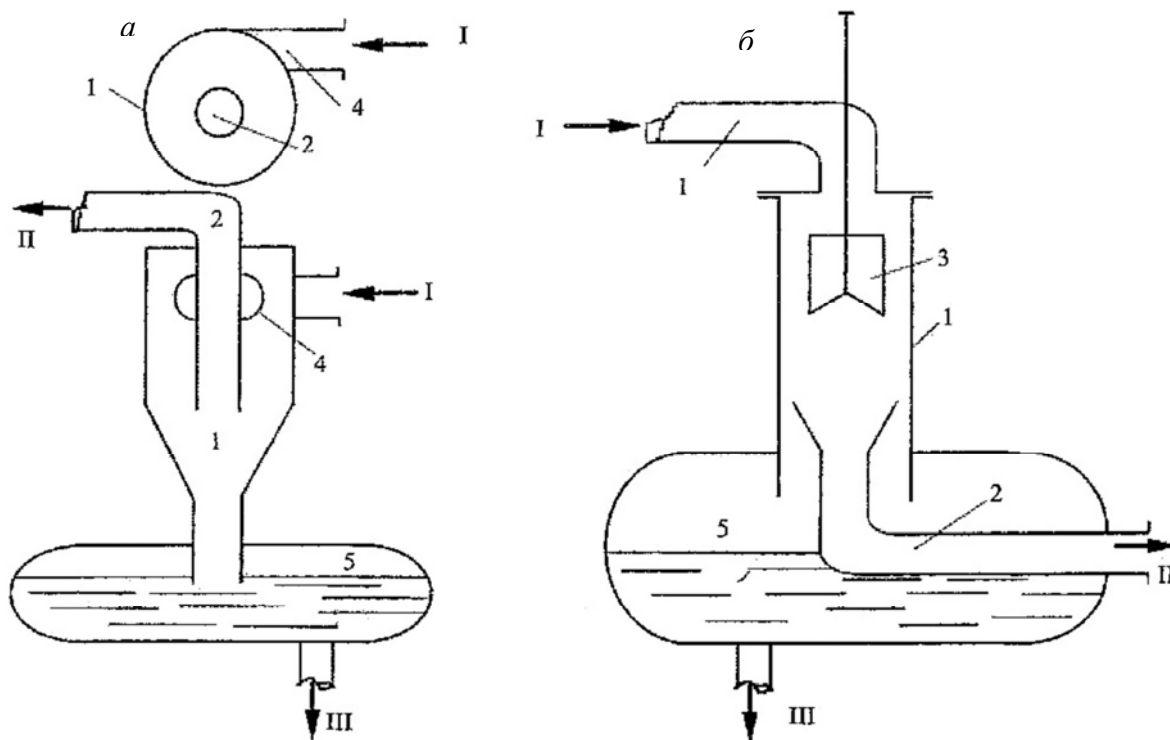


Рис. 3.2. Центробежные сепараторы пластовой смеси: 1 – корпус; 2 – газотводная труба; 3 – завихритель; 4 – вход для газа в корпусе; 5 – сборники уловленной жидкости; I – пластовая смесь; II – отсепарированный газ; III – уловленная жидкость и механические примеси

В первом случае (рис. 3.2, *а*) поток газа входит в корпус сепаратора тангенциально (по касательной к боковой стенке аппарата) и завихряется вокруг центральной трубы, через которую отводится отсепарированный газ. Во втором случае (рис. 3.2, *б*) вращательное движение потоку газа придает специальный завихритель. В обоих сепараторах капли жидкости отбрасываются к стенкам аппарата и стекают в сборники уловленной жидкости. Центробежные сепараторы имеют эффективность до 90–95 %, поэтому используются на входных участках для предварительной очистки газа, особенно если газ содержит много механических примесей.

3.1.4. Фильтрующие сепараторы

Фильтрующие сепараторы используют для окончательной тонкой очистки газа от частиц жидкости диаметром 0,5–10 мкм, не уловленных другими типами сепараторов.

Одна из разновидностей такого сепаратора показана на рис. 3.3. Сепаратор включает три зоны сепарации: входную 1, фильтрующие элементы 2 и каплеуловитель 3.

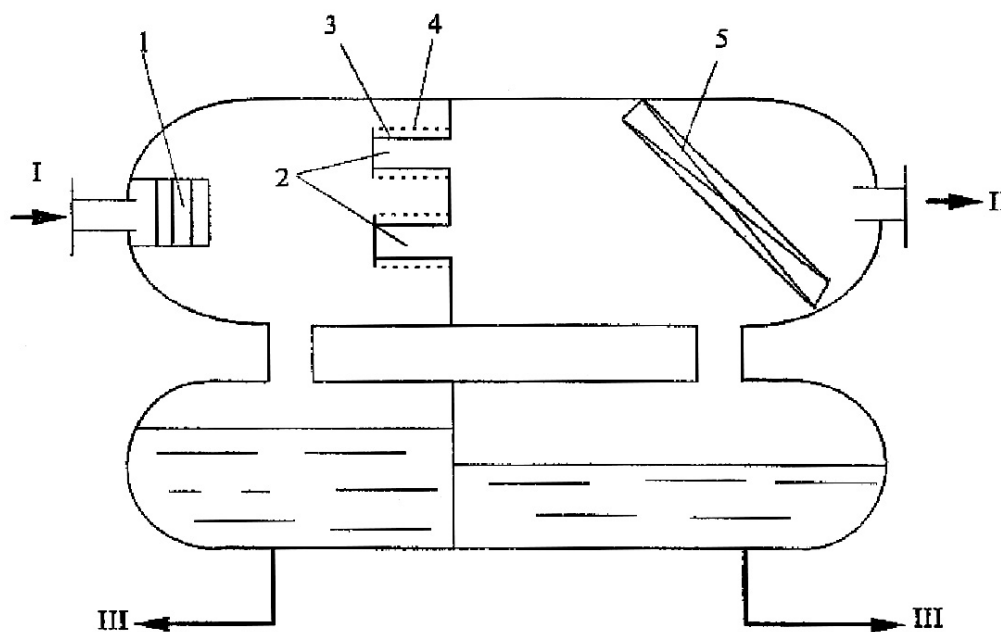


Рис. 3.3. Фильтрующий сепаратор: 1 – входная зона (отбойник); 2 – фильтрующие элементы; 3 – каркас; 4 – фильтрующий материал; 5 – выходной сетчатый отбойник; I – вход газа; II – отсепарированный газ; III – углеводородная жидкость

Фильтрующие элементы представляют собой перфорированный патрубок – каркас 3, на него уложен фильтрующий слой – тонкое стекловолокно, при прохождении через слой которого капли коалесцируют (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 штук.

3.2. Принципы технологического расчета гравитационных трехфазных сепараторов

Как уже сказано выше, горизонтальные трехфазные сепараторы наиболее широко применяются на установках сепарации пластовой смеси. Температура и давление в них определяются температурой и давлением самой пластовой смеси, выходящей из скважин, хотя в принципе повышенная температура благоприятно сказывается на скорости отстоя капель воды и конденсата и осаждения механических примесей. Геометрические размеры сепаратора зависят от скорости осаждения капель воды из газового конденсата, т. к. площадь сепарации газа и отстоя механических примесей заведомо меньше площади отстоя воды из-за большой разности плотностей газа и жидкости, с одной стороны, и углеводородного конденсата и механических примесей – с другой.

Газовый конденсат, содержащий взвешенные частицы воды, движется в сепараторе в горизонтальном направлении со скоростью W_{Γ} , а частицы осаждаются со скоростью $W_{\text{в}}$. Чтобы частицы воды могли осесть в сепараторе, необходимое среднее время пребывания жидкой фазы в нем τ должно быть больше времени осаждения частиц воды $\tau_{\text{в}}$, т. е. $\tau \geq \tau_{\text{в}}$.

Обычно в сепараторе наблюдается ламинарный режим течения жидкости, при котором скорость осаждения частиц $W_{\text{в}}$ рассчитывают по формуле Стокса:

$$W_{\text{в}} = \frac{d_{\text{в}}^2 \cdot g \cdot (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{к}})}{18 \cdot \nu_{\text{к}} \cdot \rho_{\text{к}}}, \text{ м/с}, \quad (3.2)$$

где $d_{\text{в}}$ – диаметр наименьших капелек воды, м. Ориентировочно можно принять $d = (0,02 \div 0,1) \cdot 10^{-3}$ м; $\rho_{\text{в}}$, $\rho_{\text{к}}$ – соответственно плотности воды и газового конденсата при температуре сепарации, кг/м³; $\nu_{\text{к}}$ – кинематическая вязкость конденсата при температуре сепарации, м²/с; g – ускорение свободного падения, м/с²; $g = 9,81$ м/с².

Минимальный размер частиц воды можно рассчитать по формуле [20]:

$$d_{\text{в}} = 1,56 \sqrt[3]{\frac{\nu_{\text{к}}^2 \cdot \rho_{\text{к}}^2}{\rho_{\text{к}} (\rho_{\text{в}} - \rho_{\text{к}})}}, \text{ м}, \quad (3.3)$$

где условные обозначения и размерности те же, что и в формуле (3.2).

Горизонтальная скорость движения жидкости в сепараторе W_{Γ} составляет 0,002–0,005 м/с [20]. Условно можно принять, что уровень жидкой фазы в сепараторе находится на половине его высоты, тогда в поперечном сечении сепаратора жидкая фаза будет занимать его половину. Исходя из этого диаметр горизонтального сепаратора D составит:

$$D = 1,128 \sqrt{\frac{V}{1800 \cdot W_{\Gamma}}}, \text{ м}, \quad (3.4)$$

где V – суммарный объем поступающей в сепаратор смеси газового конденсата и воды, м³/ч; W_{Γ} – горизонтальная скорость движения жидкости в сепараторе, м/с.

Длина сепаратора L (при равенстве $\tau = \tau_{\text{в}}$) будет определяться как

$$L = \frac{D}{L} \cdot \frac{W_{\Gamma}}{W_{\text{в}}}, \text{ м}. \quad (3.5)$$

Объем сепаратора будет равен $V_{\text{а}} = \frac{\pi D^2}{4} \cdot L$.

В рассчитанном таким образом аппарате среднее время пребывания жидкой фазы в нем τ и время осаждения частиц воды $\tau_{\text{в}}$ проверяются по формулам:

$$\tau = \frac{L}{W_{\Gamma}} \text{ и } \tau_{\text{в}} = \frac{D}{2 \cdot W_{\text{в}}}.$$

Если условие $\tau \geq \tau_{\text{в}}$ не соблюдается, то перезадают в меньшую сторону W_{Γ} и повторяют расчет.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Как классифицируются сепарационные устройства по принципу действия?
2. Что такое «трехфазный сепаратор»?
3. Что представляют собой инерционные сепараторы?
4. Какие существуют типы центробежных сепараторов? Кратко охарактеризуйте каждый тип.
5. Для какой цели применяются фильтрующие сепараторы?
6. Какой режим течения жидкости должен поддерживаться в гравитационном сепараторе?

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Многие природные газы в своем составе содержат сернистые компоненты и диоксид углерода. Среди сернистых компонентов чаще всего встречаются сероводород, меркаптаны, серооксид углерода, сероуглерод и сульфиды. В настоящее время добыча сероводородсодержащего природного газа в странах СНГ составляет около 10 % всего объема потребляемого газа [24], при этом содержание сероводорода в газах колеблется в широких пределах – от нескольких долей до нескольких десятков процентов. За рубежом эксплуатируются месторождения и с более высокой концентрацией сероводорода в газе – до 87–98 % (Канада).

Сернистые соединения отравляют катализаторы в процессах переработки газа, при сгорании образуют оксиды серы, наличие которых в воздушном бассейне опасно для человека и окружающей среды (они весьма ядовиты для человека и животных), вызывает коррозию газопроводов и аппаратуры. В связи с этим в газе, подаваемом потребителям, должно содержаться сероводорода не более 5,7 мг/м³ газа и общей серы – не более 50 мг/м³ газа.

Диоксид углерода снижает теплотворную способность газа, уменьшает пропускную способность газопроводов (т. к. является балластом для топливного газа) и так же, как сернистые соединения, вызывает коррозию трубопроводов и оборудования. Объемное содержание диоксида углерода в газе, поставляемом потребителям, должно составлять не более 2–5 %.

В то же время сернистые компоненты природного газа, и в первую очередь сероводород, являются прекрасным сырьем для производства элементарной серы, назначение которой приведено ниже (см. гл. 7). Диоксид углерода используется для производства твердой угольной кислоты, в качестве консерванта при хранении сельскохозяйственной продукции, при сварке металлов и для других целей.

4.1. Классификация установок очистки газов. Применяемые поглотители

Для очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода применяют различные процессы, которые можно разбить на следующие группы:

- хемосорбционные процессы, основанные на химическом взаимодействии сероводорода и диоксида углерода с активной частью абсорбента;
- процессы физической абсорбции, в которых извлечение кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода) происходит за счет их растворимости в органических поглотителях;

- комбинированные процессы, использующие одновременно химические и физические поглотители;
- окислительные процессы, основанные на необратимом превращении поглощенного сероводорода в элементарную серу;
- адсорбционные процессы на активированных углях, цеолитах и других твердых поглотителях.

Наиболее широко применяются абсорбционные процессы с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации. Окислительные и адсорбционные процессы применяют как правило для очистки небольших потоков газа или для тонкой очистки газа.

К абсорбентам, используемым в промышленности, предъявляются следующие требования: недефицитность, высокая поглотительная способность, низкое давление насыщенных паров, химическая и термическая стабильность при использовании в рабочих условиях процесса, низкие вязкость и теплоемкость, нетоксичность, селективность (при селективной абсорбции).

Из физических абсорбентов промышленное применение для очистки газов получили метанол, N-метилпирролидон, пропиленкарбонат, алкиловые эфиры полиэтиленгликолей, диэтиленгликоль и др. Регенерация этих абсорбентов на технологических установках в большинстве случаев происходит только за счет снижения давления в системе без дополнительного подвода тепла. Физические абсорбенты не пенятся, не корродируют аппаратуру, имеют низкую температуру замерзания (от $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ для N-метилпирролидона до $-97,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ для метанола), извлекают из газа одновременно с H_2S и CO_2 меркаптаны и сероуглерод, в ряде случаев осушают газ. К недостаткам использования физических абсорбентов относится повышенная растворимость в них углеводородных компонентов газа и невозможность получить глубокую степень очистки газа, а также их сравнительно высокая стоимость.

Из химических абсорбентов наиболее широко применяются водные растворы алканоламинов концентрацией 10–20 % мас. для моноэтаноламина (МЭА), 20–30 % мас. для диэтаноламина (ДЭА) и 30–50 % мас. для метилдиэтаноламина (МДЭА). Использование ДЭА особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с H_2S и CO_2 содержатся серооксид углерода (COS) и сероуглерод (CS_2), которые вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. МДЭА используется для селективного извлечения H_2S в присутствии CO_2 . Кроме этих, наиболее широко распространенных абсорбентов, используются также триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА). К хемосорбционным процессам относятся также процессы с использованием других поглотителей: поташа, щелочи, аммиака, медно-аммиачного комплекса и гидрооксида железа.

К достоинствам химических абсорбентов следует отнести возможность тонкой очистки исходного газа при различных концентрациях в нем

сероводорода и диоксида углерода, но при этом отсутствует комплексная очистка газа от H_2S , CO_2 , COS , CS_2 и меркаптанов (RSH); могут образовываться нерегенерируемые в условиях процесса соединения и продукты деградации амина, необходимы высокие кратности циркуляции абсорбента и большие теплоэнергетические затраты на регенерацию аминов; наблюдается повышенная коррозионная агрессивность насыщенных растворов абсорбента, растворы аминов могут вспениваться. Тем не менее, именно абсорбционными процессам с использованием аминовых растворов отдается предпочтение при проектировании и строительстве современных заводов по переработке высокосернистых природных газов, поэтому далее в настоящей главе будут подробно рассмотрены именно эти процессы.

В табл. 4.1 приведены основные физико-химические свойства алканоламинов, применяемых в промышленности [24].

Таблица 4.1

Основные физико-химические свойства алканоламинов

Показатели	МЭА	ДЭА	МДЭА
Формула	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{CH}_3\text{N}$
Молекулярная масса	61,1	105,1	119,2
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1,015	1,094	1,018
Температура, °С: – кипения при атмосферном давлении – замерзания	170 10,5	268 27,5	247 –21,0
Давление насыщенных паров при 60 °С, Па	660	4,5	24
Динамическая вязкость при 20 °С, 10 ³ Па·с	19	300	80
Удельная теплоемкость при 20 °С, кДж/(кг·град)	2,72	2,47	2,32
Массовая доля амина в рабочем растворе, %	10–20	20–30	30–50
Теплота реакции, кДж/кг: – с H_2S – с CO_2	1 511 1 919	1 173 1 511	1 047 1 340
Содержание основного вещества, % мас., не менее	99,0	99,0	99,0

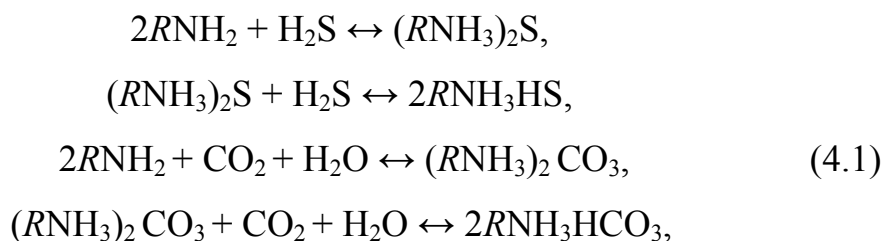
Алканоламины – это бесцветные, вязкие, гигроскопичные жидкости, смешивающиеся с водой и низкомолекулярными спиртами во всех соотношениях и почти нерастворимые в неполярных растворителях. Следует отметить, что водные растворы этаноламинов менее вязкие и замерзают при низ-

ких температурах, что делает возможным их применение в промышленности. Так, раствор МЭА концентрацией 15 % мас. замерзает при -17°C , а раствор ДЭА (30 % мас.) – при -16°C .

4.2. Технология аминовой очистки газов

4.2.1. Химизм процесса очистки газа алканолaminaми

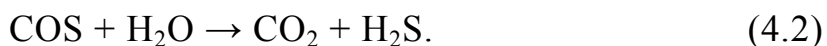
Алканоламины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми газами (H_2S и CO_2), образуя водорастворимые соли. Процесс взаимодействия H_2S и CO_2 с алканолaminaми описывается следующими суммарными реакциями (на примере моноэтаноламина):



где R – группа OHCH_2CH_2 .

Процесс поглощения кислых компонентов газа сопровождается выделением теплоты (см. табл. 4.1), а процесс регенерации раствора абсорбента – поглощением теплоты.

Помимо взаимодействия с алканолaminaми по основной реакции диоксид углерода образует с ними различные побочные продукты, одна часть которых разрушается при регенерации абсорбента и снова выделяет алканолaмин, другая – не регенерируется, приводя к потерям амина. Меркаптаны обратимо реагируют с алканолaminaми с образованием водорастворимых меркаптидов, разрушающихся при регенерации раствора абсорбента. Серооксид углерода в водных растворах аминов гидролизуются:



Образовавшиеся H_2S и CO_2 реагируют с аминами по основным реакциям (4.1), но эти реакции из-за малого содержания COS в исходном газе никогда не доходят до конца.

В насыщенном растворе абсорбента сероводород, диоксид углерода и другие извлекаемые компоненты газа находятся не только в связанном виде за счет химических реакций (4.1), но и в свободном, растворенном виде.

Согласно принципу Ле-Шателье понижение температуры и повышение давления способствуют протеканию реакций (4.1) в прямом направлении, а повышение температуры и понижение давления – в обратном направлении. Это положение является определяющим при выборе режимов очистки газа и регенерации насыщенного абсорбента.

4.2.2. Технологические схемы и режимы процесса

Принципиальная технологическая схема однопоточной абсорбционной очистки газа растворами этаноламинов приведена на рис. 4.1.

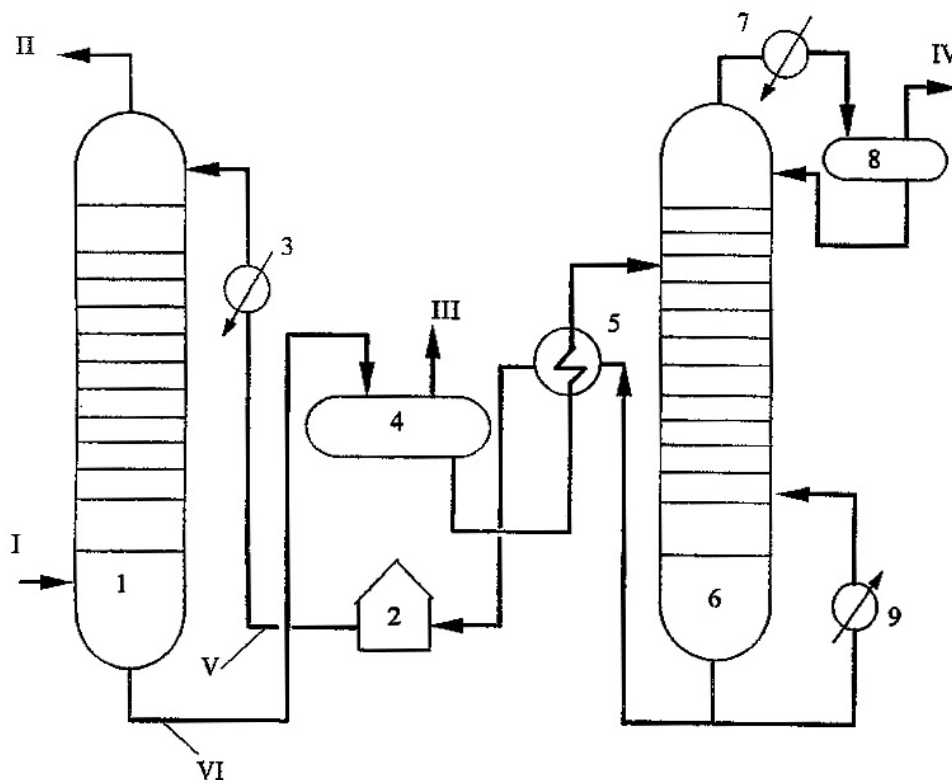


Рис. 4.1. Технологическая схема однопоточной аминовой очистки газа: 1 – абсорбер; 2 – емкость регенерированного абсорбента; 3 – холодильник; 4 – экспансер; 5 – теплообменник; 6 – десорбер; 7 – конденсатор-холодильник; 8 – сепаратор; 9 – ребойлер; I – исходный газ; II – очищенный газ; III – экспансерный газ; IV – кислые газы; V, VI – соответственно регенерированный и насыщенный растворы амина

Поступающий на очистку газ I проходит восходящим потоком через абсорбер 1 навстречу потоку регенерированного абсорбента V. Насыщенный кислыми газами раствор абсорбента VI, выходящий с низа абсорбера, подогревается в теплообменнике 5 регенерированным раствором из десорбера 6 и подается на верх его. После частичного охлаждения в теплообменнике 5 регенерированный раствор дополнительно охлаждается в холодильнике 3 и подается на верх абсорбера 1.

Тепло, необходимое для регенерации насыщенного раствора, сообщается последнему в рибойлерах, обогреваемых водяным паром. Кислый газ из десорбера охлаждается для конденсации содержащихся в нем водяных паров. Конденсат этих паров из сепаратора 8 возвращается в десорбер 6 несколько выше входа насыщенного раствора амина.

В схеме предусмотрен экспанзер (выветриватель) 4, в котором за счет снижения давления насыщенного раствора выделяются физически растворенные в абсорбенте углеводороды и частично сероводород и диоксид углерода. Экспанзерный газ III после очистки используется в качестве топливного газа или компримируется и подается в исходный газ I.

В представленной схеме (рис. 4.1) регенерированный абсорбент подается одним потоком (поэтому схема названа однопоточной) на верхнюю тарелку абсорбера. Однако, помимо описанной, в промышленности широкое распространение получила схема с отдельными потоками подачи в абсорбер регенерированного абсорбента одинаковой степени регенерации: 70–80 % раствора абсорбента подается в середину абсорбера, а остальное количество – на верхнюю тарелку. Это позволяет снизить затраты энергии на перекачку раствора абсорбента, уменьшить металлоемкость абсорбера (абсорбер имеет меньший диаметр выше тарелки ввода абсорбента в его середине из-за меньших жидкостных нагрузок на тарелках), а также повысить степень извлечения COS за счет подачи среднего потока раствора абсорбента с более высокой температурой и осуществления реакции гидролиза COS.

В случае большого содержания в очищаемом газе кислых компонентов также целесообразно применение двухпоточного ввода абсорбента, но разной степени регенерации. В среднюю часть абсорбера подается частично регенерированный абсорбент, а на верхнюю тарелку – глубокорегенерированный абсорбент для тонкой очистки газа. Такая схема по сравнению с обычной однопоточной схемой (рис. 4.1) позволяет на 10–15 % снизить расход водяного пара на регенерацию. Кроме того, при очистке высококислых газов необходимо осуществлять двойное выветривание насыщенного раствора абсорбента при разных давлениях: первоначально при давлении 1,5–2,0 МПа выделяется основное количество растворенных углеводородов, а на второй ступени при давлении, близком к атмосферному, без подвода тепла выделяется часть кислых газов, которая направляется непосредственно на производство серы. За счет двухступенчатого выветривания дополнительно экономится до 10 % водяного пара, подаваемого в рибойлеры десорбера, но при этом устанавливается насос для подачи насыщенного раствора абсорбента из второго выветривателя в десорбер, который работает в неблагоприятных условиях при высокой степени насыщения раствора абсорбента кислыми компонентами и высокой температуре раствора (до 65–75 °C).

При очистке газа, содержащего COS наряду с H_2S и CO_2 , в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза COS, состоящая из 5–8 тарелок, куда подается регенерированный раствор амина в количестве 10–15 % от общего объема с температурой до 70–80 °С.

В промышленных схемах аминовой очистки газа предусматриваются также системы фильтрации раствора и ввода антивспенивателя.

На рис. 4.2 приведена принципиальная технологическая схема установок аминовой очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов, эксплуатируемых в Канаде, Франции, США и на Астраханском ГПЗ.

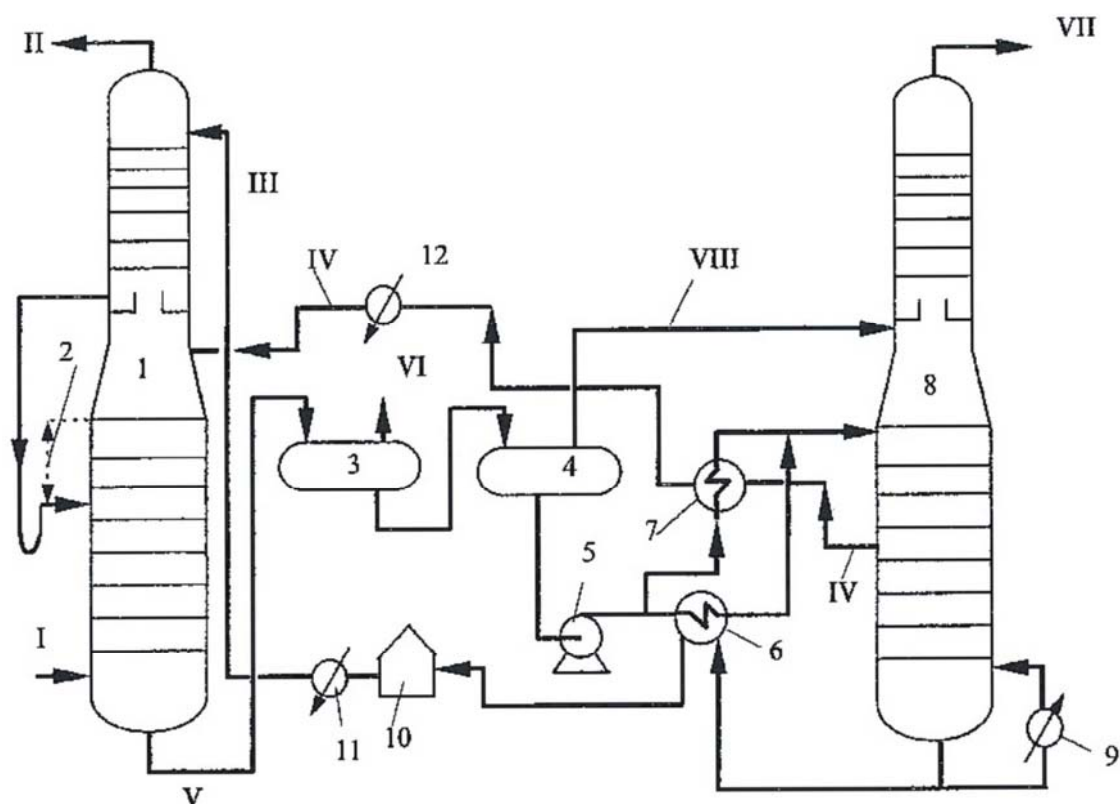


Рис. 4.2. Принципиальная технологическая схема установки аминовой очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов: 1 – абсорбер; 2 – зона поглощения и гидролиза COS; 3, 4 – экспанзер (выветриватель); 5 – насос; 6, 7 – теплообменники; 8 – десорбер; 9 – ребойлер; 10 – емкость регенерированного амина; 11, 12 – холодильники; I – сырьевой (исходный) газ; II – очищенный газ; III, IV – соответственно полностью и частично регенерированные растворы амина; V – насыщенный раствор амина; VI, VIII – экспанзерные газы; VII – кислые газы

В принципиальной технологической схеме установок аминовой очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов (рис. 4.2) предусмотрены и отдельный ввод в абсорбер частично и полностью регенерированного раствора амина, и двухступенчатое выветривание насыщенного раствора амина, и зона поглощения и гидролиза COS в абсорбере.

При МЭА-очистке общая степень насыщения раствора абсорбента кислыми газами составляет от 0,3–0,4 до 0,6–0,7 моль/моль МЭА.

Технологический режим в абсорбере следующий: температура исходного газа – 30–35 °С, регенерированного МЭА – 35–45 °С; давление 3 МПа. Десорбер работает при следующих параметрах: температура насыщенного амина на входе в десорбер – 85–95 °С, регенерированного амина в кубе десорбера – 110–120 °С (не более 125 °С); давление 0,3–0,8 МПа. Количество тарелок в абсорбере и десорбере составляет 20–25 штук, тип тарелок – клапанные, ситчатые или решетчатые, коэффициент полезного действия – 0,25–0,40.

ДЭА-процесс существует в двух разновидностях – обычный ДЭА-процесс (концентрация ДЭА в растворе – 20–25 % мас., поглощательная способность по кислым компонентам – 0,5–0,8 моль/моль ДЭА) и ДЭА-SNPA-процесс (концентрация ДЭА в растворе – 25–30 % мас., поглощательная способность по кислым компонентам – 1,0–1,3 моль/моль ДЭА). Первая разновидность используется при наличии в исходном газе COS и CS₂ и парциальном давлении кислых компонентов в нем от 0,2 МПа и выше, вторая – при парциальном давлении кислого газа выше 0,4 МПа. Технологический режим в абсорбере при ДЭА-очистке следующий: температура верхнего потока абсорбера – 35–40 °С, среднего потока – 70–80 °С; насыщенного абсорбента – 65–75 °С; давление – 6,0–7,0 МПа; общий расход раствора абсорбента – 1,0–1,5 л/м³ газа. Параметры технологического режима десорбера следующие: температура верха – 50–55 °С; питания – 105–115 °С; низа – 120–125 °С; давление – 0,18–0,25 МПа. Количество тарелок в абсорбере и десорбере, их тип и к.п.д. такие же, как и при МЭА-очистке.

4.2.3. Влияние параметров на процесс

Основное влияние на процесс аминовой очистки сернистых природных газов оказывают давление, температура, кратность циркуляции (расход) раствора абсорбента и концентрация этаноламина в растворе абсорбента.

С повышением давления в абсорбере глубина очистки газа от кислых компонентов увеличивается, однако процесс обычно проводят при давлении исходного газа (не выше 6,0–7,0 МПа) во избежание дополнительных энергозатрат на сжатие газа.

Понижение температуры оказывает благоприятное влияние на процесс, но при этом следует иметь в виду, что слишком низкие температуры увеличивают вязкость раствора абсорбента и затраты на его перекачку, а также затраты на отвод тепла из абсорбера.

Кратность циркуляции абсорбента должна быть оптимальной, т. к. его избыток не приводит к заметному увеличению степени очистки газа, но резко повышает эксплуатационные затраты, а его недостаток не позволяет обеспечить требуемую глубину очистки. Кратность циркуляции раствора абсорбента V_a можно определить по формуле [11]:

$$V_a = 6,3 \cdot (V \cdot y' \cdot M) / C \cdot X, \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (4.3)$$

где V – расход исходного газа, $\text{м}^3/\text{ч}$; y' – мольная доля кислых компонентов в исходном газе; M – молекулярная масса алканоламина (см. табл. 4.1); C – отношение количеств кислых компонентов и алканоламина, моль/моль; X – концентрация раствора абсорбента, % мас.

Как показано выше, по опыту эксплуатации установок аминовой очистки газов растворы, в которых массовая доля МЭА составляет 15–20 %, а ДЭА – 20–30 %, являются оптимальными с точки зрения как кратности циркуляции, так и величины эксплуатационных расходов, возрастающих при применении более концентрированных растворов.

Давление при десорбции выбирается таким, чтобы обеспечить применением обычных хладагентов (воды или воздуха) конденсацию водяных паров из кислых газов, хотя понижение давления способствует глубине регенерации раствора абсорбента. Температура десорбции не должна превышать 120–125 °С во избежание потерь амина с кислыми газами и его термодеструкции.

4.2.4. Пенообразование в аминовых растворах и борьба с ним

Вспенивание растворов аминов – одна из серьезных проблем при эксплуатации установок очистки газа. Вспенивание приводит к нарушению режима работы установок, ухудшению качества очищенного газа и, как следствие, к необходимости снижения производительности установок по газу. При вспенивании возрастают потери аминов в результате уноса с газом [9].

Вспенивание возникает как правило в абсорберах, но бывают случаи, когда начавшееся вспенивание раствора переносится и в десорбер. Признаками вспенивания являются увеличение объема пены на тарелках, резкое увеличение перепада давления в аппарате, появление значительного уровня жидкости в сепараторах очищенного (после абсорбера) и кислого (после десорбера) газов.

Основная причина вспенивания – это наличие примесей, поступающих в систему установки вместе с очищаемым газом и постепенно накапливающихся в растворе абсорбента (жидкие углеводороды, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы коррозии, поверхностно-

активные и смолистые вещества и др.). Пенообразователями являются также смазочные масла (попадают в амин, например, через систему смазки насосов), продукты коррозии и деградации амина.

Для предотвращения вспенивания на промышленных установках используют следующие способы:

- глубоко очищают исходный газ от механических примесей и прочих в сепараторах и каплеотбойниках;
- регенерированный раствор абсорбента подают на верхнюю тарелку абсорбера с температурой на 2–5 °С выше температуры уходящего из абсорбера газа для предупреждения конденсации из него углеводородов;
- проводят регулярную очистку и промывку аппаратов установки от накопившегося при эксплуатации шлама;
- постоянно фильтруют растворы амина;
- применяют антивспениватели (силиконовые композиции, высококипящие спирты и др.).

Фильтрации подвергается часть раствора абсорбента, причем как регенерированный раствор (более часто), так и насыщенный. Вначале раствор проходит через механический фильтр (целлюлозный, сетчатый, дисковый и др.) для удаления механических примесей, а затем поступает в адсорбер с активированным углем для улавливания углеводородов, продуктов деградации амина и других адсорбируемых примесей. После угольного адсорбера на установке обычно устанавливают фильтр для улавливания частиц угля, выносимого с потоком абсорбента из адсорбера. Фильтрации на угольных адсорберах подвергается 5–20 % раствора от его общего количества в системе установки, а на механических фильтрах – его большее количество, вплоть до 100 %. Скорость прохождения раствора через угольный адсорбер составляет около 10 л/(мин×м²), но в ряде случаев может достигать 20–60 л/(мин×м²). Высота фильтрующего слоя в одном адсорбере находится на уровне 3–4 м. Из опыта эксплуатации установок аминовой очистки газов содержание примесей в растворе абсорбента не должно превышать 2 г/л во избежание его вспенивания.

Концентрация пеногасителя в растворе абсорбента не должна превышать 0,001–0,001 % мас., т. к. его большее количество может привести к обратному явлению – стабилизации пены. Пеногасители вводят в систему установки постоянно небольшими порциями либо кратковременно непосредственно в момент вспенивания раствора абсорбента. Пеногасители перед вводом в систему растворяют в аминах или других растворителях, не содержащих углеводороды, вызывающие вспенивание раствора абсорбента.

4.2.5. Принципы технологического расчета основных аппаратов установок аминовой очистки

Целью технологического расчета абсорбера установки аминовой очистки газов является определение составов очищенного газа и насыщенного абсорбента, параметров технологического режима и геометрических размеров аппарата.

Расчет абсорбера производится в следующей последовательности:

1. Определяется кратность циркуляции раствора абсорбента V_a по формуле (4.3). Эта кратность является минимально необходимой. Рабочую кратность V_a' следует определить по уравнению [24]:

$$V_a' = V_a / (0,5 \div 0,9), \text{ м}^3/\text{ч}. \quad (4.4)$$

По принятой плотности рабочего раствора абсорбента определяется массовое его количество.

2. Определяют количества метана и этана, растворившихся в водном растворе алканолamina, по формуле:

$$V_y = \alpha_y \cdot V_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 273 / (t + 273), \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (4.5)$$

где V_y – объем растворившегося углеводорода, $\text{м}^3/\text{ч}$; α_y – растворимость углеводорода при рабочей температуре процесса t ($^{\circ}\text{C}$) и его парциальном давлении в исходном газе; определяется, например, по [24]; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ – объемное количество воды в водном растворе алканолamina, $\text{м}^3/\text{ч}$.

3. По составу исходного газа и принятому составу очищенного газа (с учетом растворения метана и этана в водном растворе алканолamina) определяется количество компонентов газа, поглощенных водным раствором алканолamina, а также количество насыщенного раствора абсорбента по сумме количеств регенерированного абсорбента V_a' (см. п. 1 расчета) и поглощенных им компонентов газа.

4. Составляется тепловой баланс абсорбера. Энтальпии потоков определяются по рекомендациям, приведенным выше (см. гл. 2). Теплота хемосорбции кислых компонентов рассчитывается с учетом данных, приведенных в табл. 4.1. По тепловому балансу абсорбера рассчитывается температура насыщенного абсорбента, уходящего с низа абсорбера.

5. По химическим уравнениям реакций хемосорбции, количествам растворенных метана и этана и составу регенерированного раствора абсорбента рассчитывают состав насыщенного абсорбента, покидающего абсорбер.

6. Определяют количество практических тарелок n_p в абсорбере по формуле:

$$n_p = \frac{n}{\eta}, \quad (4.6)$$

где n – число теоретических тарелок ($n = 6-10$); η – к.п.д. тарелок ($\eta = 0,25-0,40$).

7. Определяют диаметр абсорбера D по формуле:

$$D = 1,128 \sqrt{\frac{V_{\Gamma}}{W_{\text{доп}}}}, \quad (4.7)$$

где V_{Γ} – производительность абсорбера по газу, $\text{м}^3/\text{с}$; $W_{\text{доп}}$ – допустимая скорость движения газа в свободном сечении абсорбера, $\text{м}/\text{с}$ ($W_{\text{доп}} = 0,2-0,5 \text{ м}/\text{с}$).

Если рассчитанный диаметр абсорбера не совпадает с нормализованным значением, то принимают ближайший больший диаметр. Нормализованные диаметры имеют следующие значения, м: 1,0; 1,2; 1,4; 1,6; 1,8; 2,0; 2,2; 2,4; 2,6; 2,8; 3,0; 3,2; 3,4; 3,6; 3,8; 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 6,4; 7,0; 8,0; 9,0.

8. Определяют высоту абсорбера H по формуле:

$$H = h_{\text{в}} + h_{\text{тар}} + h_{\text{п}} + h_{\text{н}}, \quad (4.8)$$

где $h_{\text{в}}$ – высота от верхнего штуцера до верхней тарелки, м; $h_{\text{в}}$ равна $1/2$ диаметра абсорбера, если днище шаровое (диаметр абсорбера более 4 м), и $1/4$ диаметра, если днище эллиптическое; $h_{\text{тар}}$ – высота, занятая тарелками; $h_{\text{тар}} = a(n_p - 1)$, где $a = 0,6$ м для абсорберов диаметром до 6 м и $a = 0,8$ для абсорберов диаметром более 6 м; n_p – число практических тарелок (см. п. 6); $h_{\text{п}}$ – высота зоны питания абсорбера; $h_{\text{п}} = 1,5-2,5$ м; $h_{\text{н}}$ – высота низа абсорбера, определяется исходя из 5–10-минутного запаса насыщенного абсорбента внизу абсорбера, необходимого для нормальной работы насоса или перетока в десорбер, по формуле:

$$h_{\text{н}} = \frac{4 \cdot \gamma_0 \cdot \tau}{\pi D^2}, \text{ м}, \quad (4.9)$$

где γ_0 – производительность насоса, $\text{м}^3/\text{мин}$; τ – запас абсорбента, мин; D – диаметр абсорбера, м.

Целью технологического расчета десорбера установки аминной очистки газов является определение составов кислых газов и регенерированного абсорбента, параметров технологического режима и геометрических размеров аппарата.

Расчет десорбера производится в следующей последовательности:

1. По заданному составу и количеству насыщенного и требуемому составу регенерированного растворов абсорбента с учетом химических реакций десорбции обратные реакции (4.1) определяют состав и количество кислых газов десорбции.

2. Принимают давление в десорбере (см. п. 4.3.2) и определяют температуру верха десорбера (t_v) из условия минимального уноса абсорбента по формуле:

$$t_v = t_{\text{кип}} - \Delta t, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (4.10)$$

где $t_{\text{кип}}$ – температура кипения неочищенного раствора алканолamina, $^\circ\text{C}$, определяется по [9]; Δt – разность температур, $^\circ\text{C}$; $\Delta t = 8\text{--}12 \text{ } ^\circ\text{C}$.

3. Определяют температуру низа десорбера t_n ($^\circ\text{C}$) по формуле:

$$t_n = t_v + \Delta t_1, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (4.11)$$

где t_v – температура верха десорбера, $^\circ\text{C}$ (см. п. 2 расчета); Δt_1 – температурный перепад по высоте десорбера, $^\circ\text{C}$. Из практических соображений $\Delta t_1 = 10\text{--}20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

4. Задаются количеством теоретических тарелок в разных секциях десорбера (суммарно 2–6 штук) и перепадом давления на одной теоретической тарелке ($\Delta P = 1,0\text{--}1,6 \text{ кПа}$) и определяют давление в питательной секции десорбера (P_n) по формуле:

$$P_n = P_v + \Delta P \cdot n_y, \text{ кПа}, \quad (4.12)$$

где P_v – давление верха десорбера, кПа; n_y – количество теоретических тарелок в укрепляющей секции десорбера ($n_y = 1\text{--}2$).

5. По уравнению Трегубова и принятой доле отгона насыщенного раствора абсорбента на входе в десорбер L (значение L должно превышать долю кислых газов в насыщенном абсорбенте на 3–5 % мас.) методом подбора определяют температуру насыщенного раствора абсорбента на входе в десорбер.

6. Составляют материальный и тепловой балансы десорбера и определяют количество тепла, подводимого в рибойлер десорбера, с учетом теплоты разложения соединений H_2S и CO_2 .

7. Определяют по уравнению (4.6) количество практических тарелок в десорбере.

8. По методикам, изложенным в настоящем разделе для абсорбера, определяют диаметр и высоту десорбера.

4.3. Основы технологии очистки газа физическими абсорбентами

Процессы физической абсорбции основаны на растворении компонентов газа в жидкости, происходящем по закону Генри (объем поглощаемого компонента пропорционален его парциальному давлению в газовой смеси).

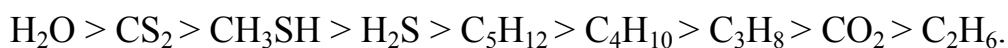
Растворимость кислых компонентов в физических абсорбентах при различных температурах описывается уравнением [24]:

$$\ln K = D_1 + D_2 T + D_3/T + D_4 \ln T, \quad (4.13)$$

где K – константа Генри; $D_1\text{--}D_4$ – коэффициенты, определяемые по прил. 8; T – температура контакта, К.

Растворители, применяемые в процессах физической абсорбции, указаны выше (см. п. 4.1). Из этих растворителей наиболее эффективными для очистки природных газов от H_2S , CO_2 и других сероорганических соединений являются моно- и диалкиловые эфиры полиэтиленгликолей (ПЭГ), имеющие фирменные названия «Селексол» и «Сепасолв».

В качестве абсорбента используется концентрированный (содержание воды – 0–5 % мас.) диметиловый эфир полиэтиленгликоля, который хорошо поглощает все сернистые соединения, диоксид углерода и воду. Этот абсорбент применяется для селективной очистки природного газа от сероводорода в присутствии диоксида углерода, т. к. растворимость H_2S в нем в 7–10 раз выше растворимости CO_2 . Одновременно процесс используется и для осушки газа. По поглотительной способности селексола различные компоненты газа располагаются в следующей последовательности:



Селективное выделение сероводорода из природного газа позволяет получить кислый газ – сырье для производства элементарной серы с малым содержанием других компонентов, что значительно улучшает показатели процесса Клауса (см. гл. 7).

В технологическую схему процесса «Селексол» входят абсорбер, регенератор, выветриватели, теплообменники и насосы.

Принципиальная схема процесса приведена на рис. 4.3. Давление абсорбции – 7,0–7,5 МПа, температура – 25–35 °С, кратность подачи абсорбента – 1,5–2,5 л/м³ газа.

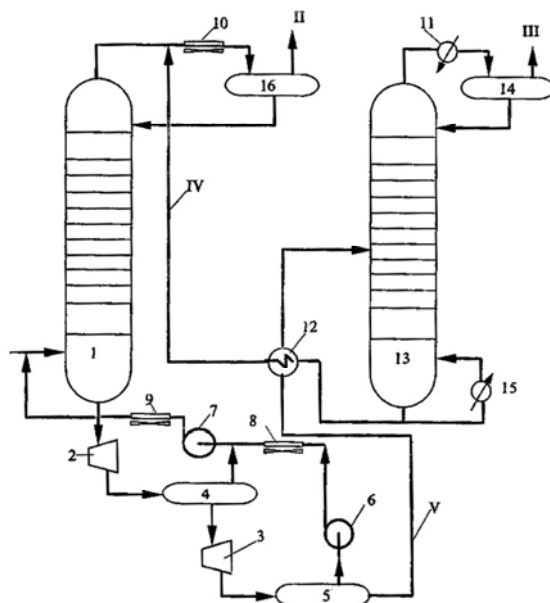


Рис. 4.3. Принципиальная технологическая схема процесса «Селексол»:

- 1 – абсорбер; 2, 3 – гидравлические турбины; 4, 5 – выветриватели; 6, 7 – компрессоры;
 8–11 – конденсаторы-холодильники; 12 – теплообменники; 13 – десорбер;
 14, 16 – сепараторы; 15 – рибойлер; I – сырьевой газ; II – очищенный газ; III – кислый газ;
 IV – регенерированный абсорбент; V – частично разгазированный абсорбент

Регенерация абсорбента осуществляется понижением давления в выветривателях и десорбере и отдувкой топливным или инертным газом, а также подводом тепла в куб десорбера.

Другой разновидностью абсорбента на основе диалкиловых эфиров полиэтиленгликолей является смесь метилизопропиловых эфиров ПЭГ – «Сепасолв-МПЕ». По растворимости H_2S и CO_2 абсорбенты «Селексол» и «Сепасолв-МПЕ» практически идентичны. «Сепасолв-МПЕ» обладает меньшей вязкостью и меньшим давлением насыщенных паров. Регенерация абсорбента осуществляется при температуре около $140\text{ }^{\circ}C$ с подачей или без подачи отдувочного газа (во втором случае абсорбент содержит 3–5 % мас. воды).

Очистку природных газов гликолями (ДЭГ, ТЭГ) применяют обычно на промыслах в тех случаях, когда газ содержит большое количество кислых компонентов, но его не требуется глубоко очищать до требований стандарта на газ, направляемый потребителям. В этом случае очищенный газ используется как топливный для нужд промысла или закачивается в пласт для поддержания пластового давления.

Метанол используется в процессе «Ректизол» – одном из первых абсорбционных процессов для очистки природного газа. Абсорбция проходит при давлении 2,0–7,5 МПа, температуре $-35 \div -70\text{ }^{\circ}C$, кратность подачи метанола – 0,3–0,5 л/м³ газа. Десорбция осуществляется ступенчатым понижением давления, а на последней ступени может применяться тепловая регенерация.

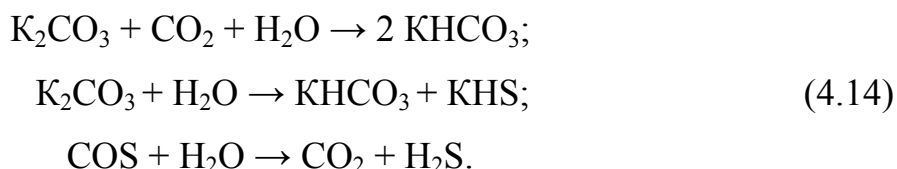
N-метилпирролидон используется в качестве абсорбента в процессе «Пуризол». Этот абсорбент хорошо поглощает сероводород и меркаптаны и хуже – диоксид углерода. N-метилпирролидон легко регенерируется снижением давления до атмосферного. Для его глубокой регенерации достаточно повысить температуру в кубе десорбера до $100\text{--}130\text{ }^{\circ}C$.

В процессе «Сульфинол» в качестве абсорбента используется комбинированный поглотитель: сульфолан – физический, диизопропаноламин (ДИПА) – химический растворитель. В состав «Сульфинол»-смеси входят сульфолан (40–60 %), ДИПА (30–45 %) и вода (5–15 %). Этим абсорбентом обеспечивается глубокое извлечение H_2S , CO_2 , COS , CS_2 , RSH и RSR . Основное количество компонентов поглощается физическим растворителем, тонкая очистка осуществляется ДИПА. Процесс абсорбции проводят при давлении газа 0,2–7,0 МПа, температуре окружающей среды и кратности циркуляции абсорбента 1,5–2,5 л/м³ газа. Десорбция проходит в две ступени: снижением давления в выветривателе и подводом тепла (температура $65\text{--}70\text{ }^{\circ}C$) в регенератор. В целом технологические схемы процессов «Сульфинол» и этаноламинной очистки одинаковы.

4.4. Краткие сведения о технологии очистки растворами солей щелочных металлов и аминокислот

Абсорбентами в процессе карбонатного извлечения кислых компонентов из газа являются растворы карбонатов натрия и калия с добавлением активаторов.

Химизм процесса карбонатной очистки описывается следующими уравнениями (на примере поташа):



Процесс проводится при сравнительно высоких температурах (90–120 °С) и давлениях выше 2,0 МПа. В отношении технологической схемы и оборудования карбонатная очистка аналогична аминовой.

В процессе «Горячий поташ» используется 25–35%-й водный раствор K_2CO_3 , удаляющий из газа H_2S , CO_2 , COS и CS_2 , но не удаляющий меркаптаны. Процессы абсорбции и десорбции проходят при температуре 105–115 °С, но давление в абсорбере составляет 2–14 МПа, а в десорбере – 0,2–0,8 МПа. Процесс «Горячий поташ» целесообразно применять для очистки больших потоков газа с концентрацией кислых компонентов более 5–8 %. Эффективность процесса повышается добавкой различных катализаторов, увеличивающих активность абсорбента, но снижающих коррозионную агрессивность и пенообразование.

В промышленности применяется процесс «Алкацид», в котором используются два типа абсорбентов: алкацид-«М» (содержит натриевую соль α -аминопропионовой кислоты) и алкацид-«ДИК» (содержит калиевую соль диэтил- или диметилглицина). Первый абсорбент применяют для одновременного извлечения H_2S и CO_2 , второй – для избирательного извлечения H_2S в присутствии CO_2 , а также небольшого количества CS_2 .

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему природный газ должен быть очищен от кислых компонентов (сероводорода и диоксида углерода)?
2. Какие группы процессов применяются для очистки природного газа от кислых компонентов? Дайте их классификацию.
3. Какие требования предъявляются к абсорбентам для очистки газа от кислых компонентов?
4. Какие физические абсорбенты применяются для очистки природных газов от кислых компонентов? Назовите их преимущества и недостатки.

5. Какие химические абсорбенты применяются для очистки природных газов от кислых компонентов? Назовите их преимущества и недостатки.
6. Опишите химизм хемосорбции кислых компонентов алканолaminaми.
7. Для какой цели в технологической схеме процесса аминной сероочистки газа применяется экспанзер (выветриватель)?
8. Охарактеризуйте влияние основных технологических параметров хемосорбции (температура, давление, кратность подачи (циркуляции) абсорбента и др.) на степень очистки газа от кислых компонентов.
9. Назовите причины вспенивания раствора абсорбента в процессе аминной сероочистки газа и меры борьбы с этим явлением.
10. Что является целью технологического расчета абсорбера установки хемосорбционной очистки газа от кислых компонентов?
11. В каких случаях применяют физическую абсорбцию для очистки газа от кислых компонентов?

Г Л А В А 5

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ОСУШКИ ГАЗОВ ОТ ВЛАГИ

5.1. Влагосодержание природного газа и способы его осушки

В пластовых условиях природный газ находится в контакте с водой, поэтому природные газы всегда насыщены влагой. Содержание влаги в газе зависит от давления, температуры и состава: чем выше температура контакта газа с водой, тем больше паров воды содержит природный газ; чем выше давление, тем меньше паров воды переходит в газ; повышение содержания в газе тяжелых углеводородных компонентов, диоксида углерода и сероводорода увеличивает содержание воды, а присутствие азота – уменьшает.

Максимальное количество влаги, необходимое для насыщения газа при заданных давлении и температуре, называется влагоёмкостью или влагосодержанием газа.

Фактическое количество влаги, содержащейся в 1 м^3 газа, называется абсолютной влажностью и измеряется в граммах на кубический метр (г/м^3).

Отношение абсолютной влажности газа к его влагосодержанию называется относительной влажностью и измеряется обычно в процентах.

Для определения влагосодержания газа используют графики (рис. 5.1) [3].

По основному графику определяют влагосодержание бессернистого природного газа относительной плотностью по воздуху $\rho = 0,6$ в зависимости от его температуры и давления. Влагосодержание газа при нормальных (0°C ; $0,1 \text{ МПа}$) и стандартных (20°C ; $0,1 \text{ МПа}$) параметрах практически одинаково.

По вспомогательным графикам определяют поправочные коэффициенты на относительную плотность газа по воздуху, отличающуюся от $0,6$, и на солёность воды, находящейся в контакте с газом. Поправочные коэффициенты следует умножать на влагосодержание газа, определенное по основному графику.

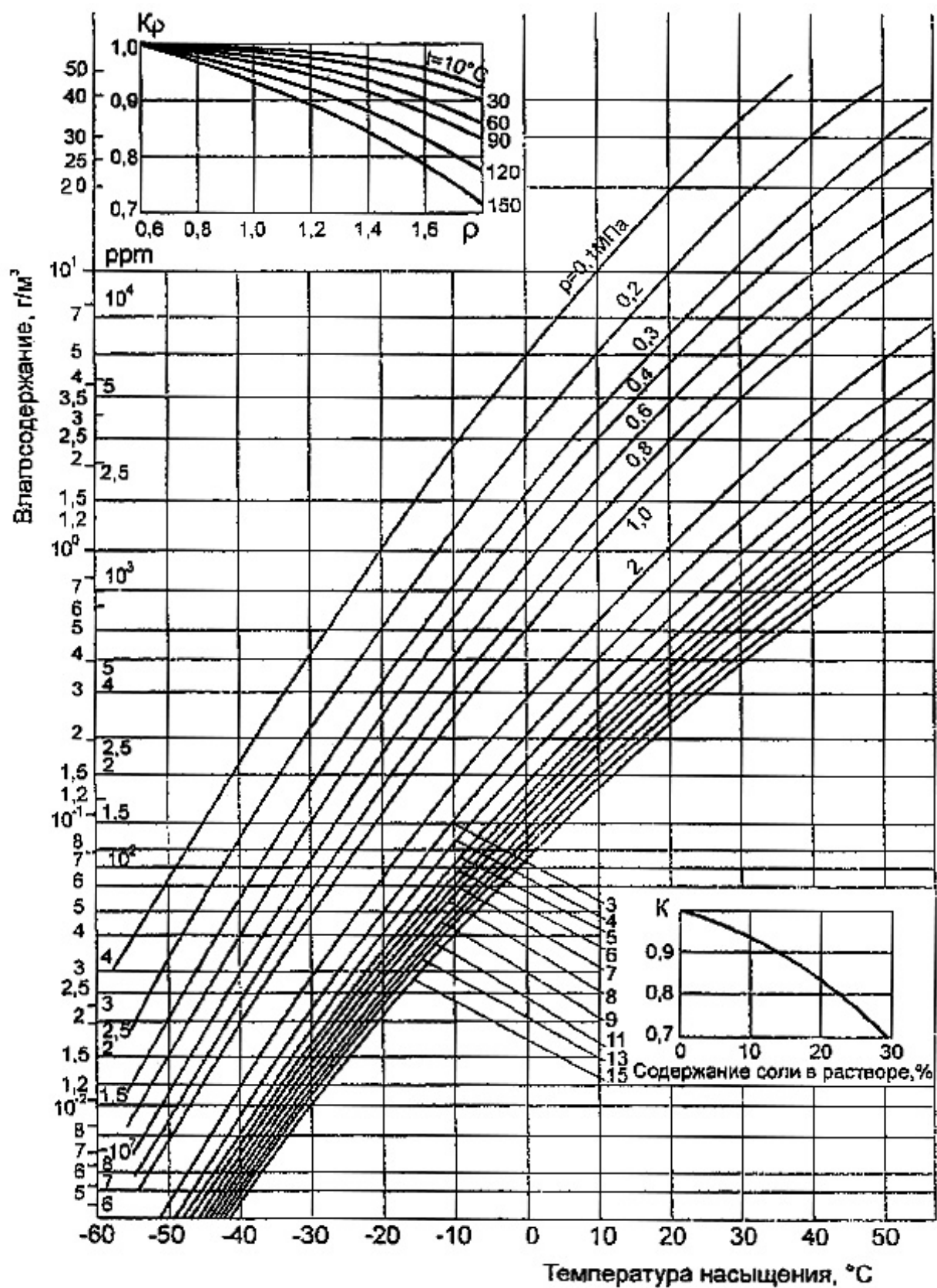


Рис. 5.1. Диаграмма для определения влагосодержания
бессернистого природного газа

Влагосодержание бессернистого природного газа можно определять также по формуле [3]:

$$W = \frac{0,457}{P} \cdot \exp[0,0735t - 0,00027t^2] + 0,0418 \exp[0,054t - 0,0002t^2], \quad (5.1)$$

где W – влагосодержание газа, г/м³; P – давление газа, МПа; t – температура газа, °С.

Перед дальнейшей переработкой и применением природный газ необходимо осушать для повышения теплоты сгорания, предупреждения замерзания влаги в аппаратах и трубопроводах, увеличения пропускной способности трубопроводов и др. Остаточное содержание влаги регламентируется точкой росы осушенного газа. Точкой росы газа называется наивысшая температура, при которой при данных давлении и составе газа начинают конденсироваться капли воды. Депрессией точки росы Δt называется разность между точкой росы влажного ($t_{в.г}$) и осушенного ($t_{о.г}$) газа:

$$\Delta t = t_{в.г} - t_{о.г} \quad (5.2)$$

В зависимости от требуемой точки росы осушка газа может осуществляться охлаждением, абсорбцией и адсорбцией паров влаги, а также комбинированием этих способов. Первый из названных методов (охлаждение) применяется на установках низкотемпературной сепарации с впрыском ингибиторов гидратообразования и для предварительного удаления основного количества влаги перед применением других способов осушки.

Более распространены абсорбционные и адсорбционные способы осушки, а также комбинирование этих способов в одной установке.

В табл. 5.1 приведены основные преимущества абсорбционных и адсорбционных процессов осушки газа. Необходимо отметить, что капитальные и эксплуатационные затраты по обоим типам установок примерно одинаковы и оба процесса обеспечивают требуемое качество осушки газа.

Таблица 5.1

Основные преимущества абсорбционных и адсорбционных процессов осушки газа

Абсорбция	Адсорбция
Стабильное качество осушки газа Непрерывность процесса Высокая технологическая гибкость Низкие потери давления газа	Отсутствие жидкостных потоков и трубопроводов Малая доля ручного труда и высокая степень автоматизации

Регенерированный абсорбент III, стекая с верха абсорбера, в результате контакта со встречным потоком газа насыщается парами воды (рис. 5.2). Насыщенный влагой абсорбент IV с низа абсорбера 1 редуцируется в турбине 3 и после теплообменника 5 поступает в десорбер 6. Регенерированный абсорбент III с низа десорбера 6 охлаждается в теплообменнике 5 и поступает в емкость 4, откуда насосом 3 прокачивается через холодильник 2 и вновь подается в абсорбер 1. В емкость 4 для восполнения потерь подают свежий абсорбент VII. В куб десорбера 6 для снижения парциального давления водяных паров подают отпаривающий агент VI.

На промышленных установках часть абсорбента, циркулирующего в системе, подвергается фильтрации для улавливания твердых частиц и грязи, которые вызывают вспенивание абсорбента и препятствуют нормальному проведению технологического процесса.

Эффективность осушки газа абсорбционным способом зависит от природы абсорбента, концентрации абсорбента на входе в абсорбер, кратности циркуляции абсорбента, термодинамических параметров абсорбции, организации поверхности контакта массообменивающихся фаз, наличия примесей и жидких углеводородов в осушаемом газе.

Основными показателями технологического режима процесса абсорбционной осушки являются температура, давление, кратность циркуляции абсорбента и концентрация регенерированного абсорбента.

Обычно процесс абсорбции проводят при температурах от 10 до 40–70 °С, давлении до 10–14 МПа, кратности циркуляции абсорбента 10–100 л на 1 000 м³ газа (от 10 до 35 л на 1 кг извлекаемой влаги), концентрации регенерированного абсорбента 98,0–99,9 %. В целом выбор технологического режима и абсорбента зависит от требуемой депрессии точки росы газа.

Процесс десорбции протекает при повышенной температуре (до 160–200 °С) и практически под атмосферным давлением.

5.2.2. Применяемые абсорбенты

В качестве абсорбентов для осушки природного газа используют различные гликоли (этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль), растворы хлористого кальция и хлористого лития, комбинированные растворы.

В табл. 5.2 указаны основные преимущества и недостатки использования различных абсорбентов.

Преимущества и недостатки абсорбентов для осушки газа

Абсорбент	Преимущества	Недостатки
Раствор хлористого кальция	Дешев. Малый удельный расход (1,4–6,4 кг на 1 млн м ³ осушенного газа)	Образует эмульсию с жидкими углеводородами. Образует химические соединения с H ₂ S. Электролитическая коррозия. Малая депрессия точки росы газа (11–19,5 °C)
Раствор хлористого лития	Высокая поглотительная способность по воде. Малая коррозионность. Стабильность по отношению к гидролизу. Депрессия точки росы газа достигает 22,2–37,2 °C	Высокая стоимость. Товарные сорта содержат примеси, способствующие коррозии
Раствор: 10–30 % МЭА, 60–85 % ДЭГ, 5–10 % воды	Одновременно извлекает из газа воду, CO ₂ и H ₂ S, т. е. одновременно осушает и очищает газ. Уменьшает склонность амина к пенообразованию	Потери из-за уноса больше, чем при применении ТЭГ. Применяется только для осушки и очистки кислых газов. Коррозионность при температурах регенерации. Малая депрессия точки росы газа
ДЭГ (диэтиленгликоль)	Высокая гигроскопичность. Стабильность в присутствии сернистых соединений, O ₂ и CO ₂ при обычных температурах. Концентрированные растворы не затвердевают	Потери от уноса больше, чем ТЭГ. Трудно получить растворы высокой концентрации (выше 95 %). Депрессия точки росы газа меньше, чем при осушке ТЭГ. Высокая стоимость
ТЭГ (триэтиленгликоль)	Высокая гигроскопичность. Высокая депрессия точки росы осушаемого газа (27,8–47,3 °C). Стабильность в присутствии сернистых соединений, O ₂ и CO ₂ при обычных температурах. Простота регенерации до концентрации 99 %. Малые потери от уноса. Концентрированные растворы не затвердевают	Большие капитальные затраты. Склонность к пенообразованию в присутствии легких углеводородных жидкостей. Необходимость иногда добавлять анти-вспениватель

Из-за имеющихся недостатков (табл. 5.2) для осушки газа на практике довольно редко применяются растворы хлористого кальция и хлористого лития.

Комбинированные растворы, например 10–30 % МЭА (моноэтаноламина), 60–85 % ДЭГ (диэтиленгликоля) и 5–10 % воды, применяются для одновременной осушки и очистки газа от кислых компонентов (CO_2 и H_2S) при малых их содержаниях.

В настоящее время массовое применение в процессах осушки газа абсорбционными методами нашли гликоли: триэтиленгликоль (ТЭГ) – за рубежом, диэтиленгликоль (ДЭГ) – главным образом в отечественной практике.

Основные физико-химические свойства этих гликолей приведены в табл. 5.3.

Таблица 5.3

Основные физико-химические свойства гликолей

Наименование	ДЭГ	ТЭГ
Химическая формула	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_4$
Молекулярная масса	106,12	150,18
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1 118,4	1 125,4
Температура кипения при атмосферном давлении, °С	245	287,4
Абсолютная вязкость при 20 °С, МПа·с	35,7	47,8
Удельная теплоемкость при 20 °С, Дж/(г·К)	2,093	2,198
Удельная теплота испарения при атмосферном давлении, кДж/кг	348,34	414,91
Температура разложения (теоретическая), °С	164,4	206,7
Температура замерзания, °С	–8	–7,2

Потери гликоля при осушке газа складываются из следующих составляющих:

- испарение осушенным газом в абсорбере (7–8 %);
- капельный унос осушенным газом из абсорбера (70–75 %);
- испарение в дистиллят при десорбции (8–10 %);
- термическое разложение в испарителе (1–2 %);
- унос с газом дегазации раствора в сепараторе (1–2 %);
- утечки через сальники насосов и в коммуникациях (0–3 %);
- при отборе проб, ремонте, аварийных остановках (0,5–3 %).

В эксплуатационных затратах на осушку газа потери гликоля составляют от 40 до 75 %.

5.2.3. Влияние различных параметров на процесс абсорбционной осушки

Температура. Как уже отмечено выше, процесс абсорбции проводят при температурах от 10 до 40–70 °С. Чем ниже температура процесса, тем эффективнее он проходит. Однако более низкие, чем +10 °С, температуры процесса абсорбции приводят к значительному увеличению вязкости абсорбента и к росту затрат на его охлаждение. Верхний предел температуры объясняется снижением эффективности процесса и уменьшением депрессии точки росы, а также высокой испаряемостью абсорбента.

Процесс десорбции проводят, наоборот, при высоких температурах (до 160–200 °С), ограниченных температурой разложения гликолей (табл. 5.3).

Давление. Давление в абсорбере сравнительно мало влияет на процесс осушки газа и в основном определяется требуемым давлением осушенного газа. Давление на промышленных установках достигает 14 МПа.

Процесс десорбции проводят практически под атмосферным давлением или даже под вакуумом.

Кратность циркуляции абсорбента. Кратность циркуляции абсорбента определяется требуемой депрессией точки росы; чем выше депрессия, тем больше должна быть кратность циркуляции. Однако влияние этого параметра на глубину осушки газа уменьшается свыше некоторого значения (например, для ТЭГ это влияние уменьшается при кратности свыше 55–65 л на 1 кг извлекаемой влаги), но при этом возрастают эксплуатационные и капитальные затраты. Большинство установок осушки ТЭГ эксплуатируются при кратности циркуляции абсорбента 10–35 л на 1 кг извлекаемой из газа влаги [11].

Расход подаваемого в абсорбер абсорбента определяется по формуле:

$$G_a = \frac{V_r \Delta W g}{24}, \quad (5.3)$$

где G_a – расход абсорбента, кг/ч; V_r – количество осушаемого газа, м³/сут; ΔW – количество влаги, извлекаемой из газа, кг/м³; g – удельный расход абсорбента, кг/кг влаги.

Кратность подачи абсорбента зависит также от конструкции абсорбера и эффективности контактных устройств в нем.

Концентрация регенерированного абсорбента. Наибольшее влияние на величину депрессии точки росы осушаемого газа оказывает концентрация гликоля в растворе абсорбента, подаваемого в абсорбер. Значения равновесной точки росы газа, которые можно в принципе обеспечить водными растворами гликолей, определяются по специальным графикам, построенным для каждого абсорбента в отдельности (рис. 5.3). Эта равновесная точка росы является минимально возможной на выходе газа из абсорбера.

На промышленных установках осушить газ до равновесной точки росы невозможно, т. к. он контактирует с гликолем расчетной концентрации только на одной верхней тарелке, а на остальных – с более разбавленным раствором гликоля (разбавление происходит в результате насыщения абсорбента водой). Вследствие этого на технологических установках фактическая точка росы осушенного газа на 5–11 °С выше равновесной, при этом достигаемая точка росы обычно бывает не ниже $-25 \div -30$ °С, а депрессия – $30 \div 40$ °С при концентрации регенерированного абсорбента 98,0–98,7 %. При использовании низких температур в дальнейшей переработке газа такая осушка газа оказывается недостаточной.

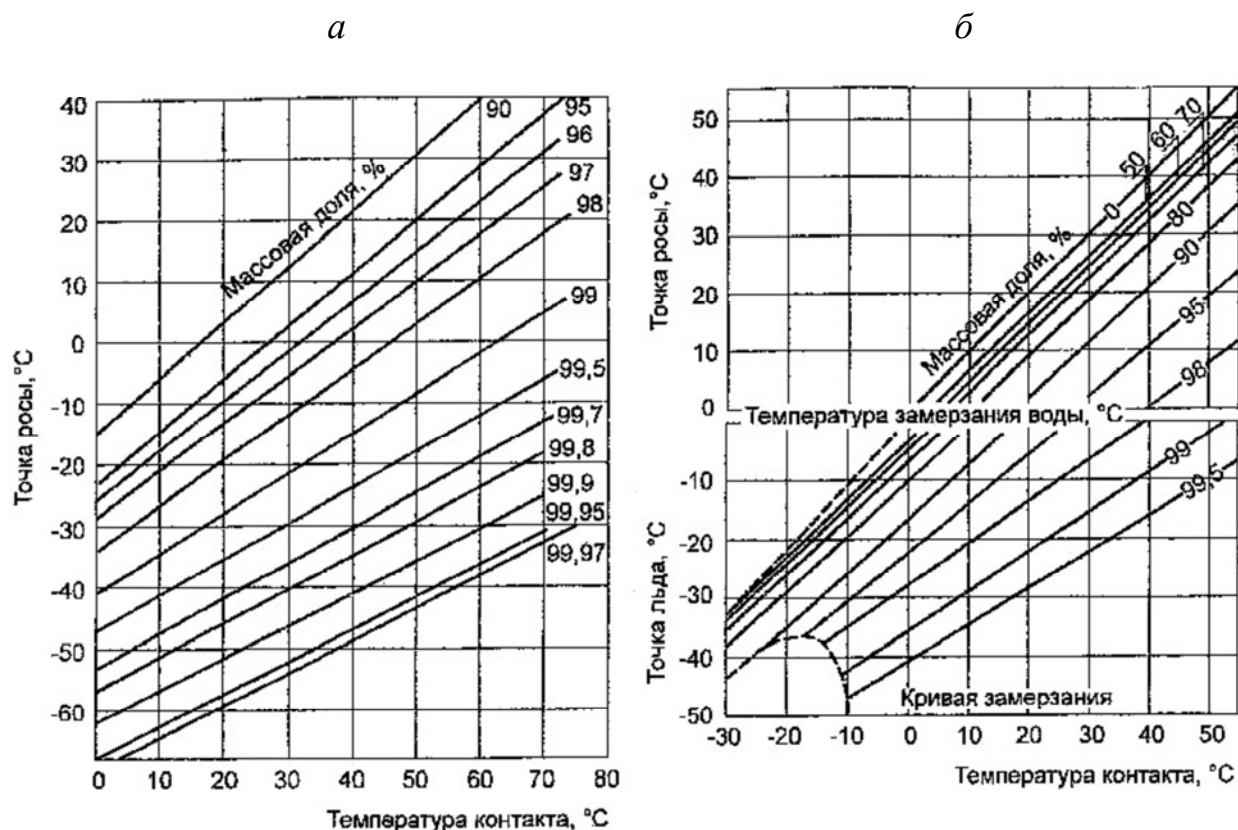


Рис. 5.3. Равновесная точка росы газа по воде на растворах ТЭГ (а) и ДЭГ (б) при различных температурах контакта [9]

Для более глубокой осушки необходимы гликоли с высокой концентрацией в растворе (до 99,8–99,9 %). В этом случае депрессия точки росы может достигать 85–90 °С.

При регенерации под атмосферным давлением и рибойлерным подводом тепла в куб десорбера можно достичь концентрации ДЭГ 97,5 %, а ТЭГ – 98,7–99,0 % [3].

Для повышения концентрации регенерированного абсорбента, а следовательно, и эффективности осушки применяются:

- регенерация под вакуумом;

- ввод отпарного газа в десорбер;
- азеотропная перегонка.

Для регенерации гликолей под вакуумом используется обычно давление 0,006–0,008 МПа. При этом температура регенерации ДЭГ составляет 120–150 °С и достигается его 98,5–99,3%-я концентрация, при температуре регенерации ТЭГ не выше 204 °С достигается концентрация раствора до 99,5 %. При применении таких высококонцентрированных растворов депрессия точки росы достигает 50–70 °С.

Вакуум в десорбере или испарительной камере создается с помощью вакуум-насоса или пароструйного эжектора.

При регенерации гликоля отпарным газом в десорбер подается осушенный природный или инертный газ для понижения парциального давления водяного пара. Концентрация гликоля при этом повышается до 99,9 %. Установлено, что влияние газа отпарки больше сказывается на повышении концентрации ТЭГ, чем ДЭГ. Расход газа отпарки составляет 10–60 м³/м³ гликоля.

Для снижения затрат на регенерацию абсорбентов вместо газа отпарки применяют бензол, толуол, ксилол и другие низкокипящие вещества, образующие с водой азеотропные смеси. Ввод этих веществ осуществляется через перфорированную трубу под уровень горячего раствора гликоля в количестве не более 10 % от общей массы абсорбента. Равномерно распределяясь по сечению и поглощая влагу, введенное вещество образует азеотропную смесь, кипящую при температуре более низкой, чем вода. При азеотропной регенерации концентрация абсорбента достигает 99,99 %, а точка росы осушенного газа достигает –75 °С.

В целях сокращения расхода отпарного газа и азеотропного агента иногда применяется двухступенчатая осушка. В этом случае в абсорбер подаются два потока абсорбента: грубо регенерированный – примерно в середину колонны, тонко регенерированный – в верхнюю часть абсорбера.

Грубо регенерированный абсорбент поглощает основную часть влаги из газа в нижней части абсорбера. Частично осушенный газ контактирует с высококонцентрированным потоком гликоля в верхней части абсорбера, где и достигается требуемая точка росы газа. В этом случае для регенерации насыщенного гликоля используются две колонны: в одной осуществляется грубая регенерация всего потока насыщенного гликоля, в другую направляется только часть грубо регенерированного раствора, где доводится до высоких концентраций.

Применение двухступенчатой схемы регенерации гликоля снижает энергетические затраты и расход газа отпарки или азеотропного агента. Максимальная депрессия точки росы с использованием ТЭГ в качестве абсорбента по этой схеме достигает 90 °С.

Контактные элементы абсорбера. Общий коэффициент полезного действия ректификационных тарелок в абсорбере находится в пределах 25–40 %. Наилучшими контактными элементами гликолевых абсорбентов являются колпачковые тарелки [11], т. к. они устойчиво работают при изменяющейся производительности установки по газу. Клапанные тарелки различных конструкций, в которых величина сечения для прохода газа увеличивается с увеличением скорости потока, имеют высокую по сравнению с колпачковыми тарелками производительность, но они малоэффективны при скоростях газа ниже расчетной из-за провала абсорбента через отверстия под клапаны. Насадочные абсорберы имеют узкий диапазон устойчивой работы и обычно применяются на небольших промысловых установках, где величина депрессии точки росы, равная 28–34 °С, вполне достаточна.

Количество тарелок в абсорбере составляет 4–20 штук.

Наличие в газе углеводородного конденсата. Наличие в газе углеводородного конденсата (особенно ароматических углеводородов) приводит к его растворению в растворе абсорбента, что снижает осушающую способность последнего, увеличивает вспениваемость и унос гликоля.

Наличие в газе соленой пластовой воды. Соленая пластовая вода может попадать в газ при его сепарации. Соли растворяются в гликолях, снижая тем самым их осушающую способность, а также осаждаются на поверхностях аппаратов (особенно теплообменных) и ухудшают энергетические показатели работы установок. При содержании солей в ДЭГ более 5 % он практически непригоден для осушки [3].

Для поддержания высокой эффективности процесса абсорбционной осушки периодически проводят обессоливание гликолей с применением ионитных фильтров и химических реагентов.

Наличие в газе сероводорода. Наличие в газе сероводорода влияет на его влагоемкость, температуру гидратообразования, вспениваемость раствора, а также на коррозионную и эрозионную способность газа. Количество влаги в газе, содержащем 10–15 % сероводорода, примерно в 2 раза больше, чем у бессернистых газов при одних и тех же условиях, а температура гидратообразования выше.

С целью предотвращения коррозии при осушке сероводородсодержащих газов перед десорбером обычно устанавливают отдувочную колонну для удаления из насыщенного абсорбента сероводорода, в основном за счет снижения давления по сравнению с абсорбером.

Для снижения вспениваемости растворов абсорбента при переработке сероводородсодержащих газов их подвергают фильтрации на активных углях. Скорости потоков сероводородсодержащего газа на установках абсорбционной осушки не должны превышать 20 м/с во избежание эрозии.

5.2.4. Принципы расчета процесса гликолевой осушки газа

Абсорбция. Перед расчетом абсорбции на установках гликолевой осушки газа должны быть заданы: производительность установки G_{Γ} , относительная плотность осушаемого газа ρ и содержание солей в растворе абсорбента C , требуемая точка росы осушенного газа $t_{o,p}$, давление газа P_{Γ} , температура газа t_{Γ} , средняя температура контакта при абсорбции t_a , принятый абсорбент. Целью расчета является определение необходимого количества абсорбента и числа теоретических и практических тарелок в абсорбере, а также геометрических размеров абсорбера (диаметра и высоты).

Порядок технологического расчета абсорбера следующий:

1. По рис. 5.1 с учетом относительной плотности осушаемого газа ρ и содержания солей в растворе абсорбента C определяют при давлении газа P_{Γ} и температурах газа t_{Γ} и требуемой точки росы осушенного газа $t_{o,p}$ влажность газа на входе в абсорбер W_{Γ} и на выходе из него $W_{o,\Gamma}$.

2. Определяют количество влаги, удаленной из газа в абсорбере:

$$W_a = W_{\Gamma} - W_{o,\Gamma}, \quad (5.4)$$

$$W_{aG} = W_a \cdot G_{\Gamma}. \quad (5.5)$$

3. По рис. 5.3 определяют массовую концентрацию регенерированного абсорбента X_p при средней температуре контакта t_a и требуемой точке росы осушенного газа $t_{o,p}$. Массовая концентрация насыщенного абсорбента X_n выбирается исходя из практических соображений, а затем проверяется по расчету регенерации абсорбента ($X_n \approx 96 \% \text{ мас.}$).

4. Для построения рабочей линии в абсорбере рассчитывают относительные молярные концентрации:

а) воды в регенерированном абсорбенте:

$$X'_p = \frac{(1 - X_p) \cdot M_{\text{глик}}}{18 \cdot X_p}, \quad (5.6)$$

где $M_{\text{глик}}$ — молекулярная масса гликоля;

б) воды в насыщенном абсорбенте:

$$X'_n = \frac{(1 - X_n) \cdot M_{\text{глик}}}{18 \cdot X_n}; \quad (5.7)$$

в) воды в газе на входе в абсорбер:

$$Y_{\Gamma} = \frac{W_{\Gamma}}{18} \cdot 22,4 = 1,24 \cdot W_{\Gamma}; \quad (5.8)$$

г) воды в газе на выходе из абсорбера:

$$Y_{o,\Gamma} = \frac{W_{o,\Gamma}}{18} \cdot 22,4 = 1,24 \cdot W_{o,\Gamma}. \quad (5.9)$$

На основании этих расчетов определяют координаты рабочей линии: точки $A(X'_p, Y'_{o.g.})$ и точки $B(X'_n, Y'_r)$.

5. По уравнению материального баланса рассчитывают необходимое количество регенерированного абсорбента и кратность циркуляции абсорбента l :

$$L = \frac{G(y'_r - y'_{o.g.})}{X'_n - X'_p}, \quad (5.10)$$

$$L_g = L \cdot M_{\text{глик}}, \quad (5.11)$$

$$l = L_g / W_{aG}. \quad (5.12)$$

6. Для построения кривой равновесия произвольно задаются рядом концентраций абсорбента X , охватывающих имеющиеся концентрации от X_p до X_n , а также определяют относительные мольные концентрации воды в абсорбенте X' (п. 4, а); точки росы газа для принятых концентраций X и средней температуры контакта t_a (рис. 5.3); влагосодержание газа (п. 1) и относительные мольные концентрации воды в газе Y' (п. 4, в).

7. В координатах $X'-Y'$ строят рабочую линию AB , линию равновесия и ступенчатую линию (рис. 5.4). По ступенчатой линии определяют число теоретических тарелок в абсорбере n (для рис. 5.4 $n = 4$).

8. Определяют число практических тарелок n_p в абсорбере по формуле:

$$n_p = \frac{n}{\eta}, \quad (5.13)$$

где η – к.п.д. тарелок ($\eta = 0,25-0,40$).

9. Определяют диаметр абсорбера по методике, изложенной в разд. 4.2.5.

10. Определяют высоту абсорбера по методике, также изложенной в разд. 4.2.5.

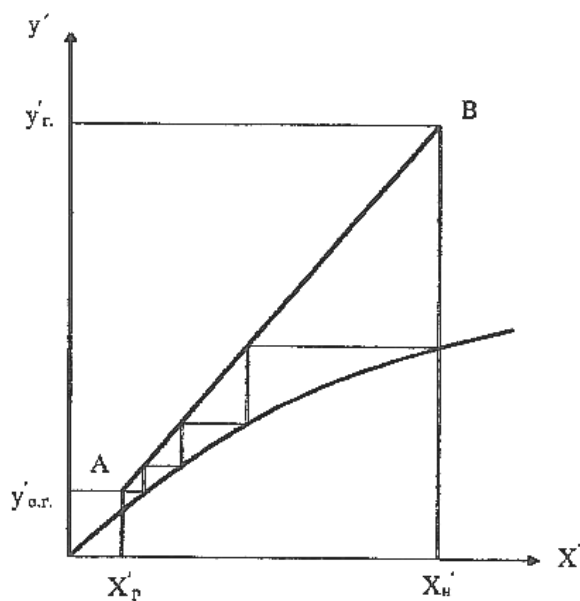


Рис. 5.4. Графическое определение числа теоретических тарелок в абсорбере

Десорбция. Перед расчетом десорбции на установках гликолевой осушки газа должны быть заданы: производительность десорбера по насыщенному абсорбенту G_a (кг/ч); массовые концентрации ненасыщенного (X_n) и регенерированного (X_p) абсорбента, взятые из расчета абсорбера.

Целью расчета является определение необходимого количества десорбирующего агента (или тепла, подводимого через рибойлер в куб десорбера) и числа теоретических и практических тарелок в десорбере, а также геометрических размеров десорбера (диаметра и высоты).

Порядок технологического расчета десорбера следующий:

1. Строят кривую равновесия аналогично п. 6 для расчета абсорбера.
2. Определяют относительные мольные концентрации воды в регенерированном (X'_p) и ненасыщенном (X'_n) абсорбентах аналогично п. 4 а, б для расчета абсорбера.
3. Задаются мольной концентрацией воды (Y'_g) в десорбированном продукте, выходящем с верха десорбера. С небольшим приближением для укрупненных технологических расчетов можно принять $Y'_g = 1,0$.
4. Рассчитывают мольную концентрацию воды (Y'_g) в продукте, поступающем из рибойлера в куб десорбера, по формуле:

$$Y'_0 = K \cdot X'_p, \quad (5.14)$$

где K – константа фазового равновесия воды в растворе гликоля. С небольшим приближением можно считать, что $K = 5-10$ при условиях в кубе десорбера.

5. На основании п. 2–4 определяют координаты рабочей линии: точки A (X'_n, Y'_g) и точки B (X'_p, Y'_0). Рабочая линия необходима для определения числа теоретических тарелок в десорбере. Количество теоретических тарелок n в десорбере можно задать из практических данных: обычно n составляет 3–5 штук.

6. Определяют расход десорбирующего агента g (G, G_g) по формулам:

$$g = \frac{X'_n - X'_p}{Y'_g - Y'_0}, \text{ моль/моль}; \quad (5.15)$$

$$G = \frac{G_a}{M_{\text{глик}}} \cdot g, \text{ моль/ч}; \quad (5.16)$$

$$G_g = G \cdot 18, \text{ кг/ч}. \quad (5.17)$$

В формуле (5.17) условно принято, что десорбирующий агент состоит только из паров воды с молекулярной массой 18.

7. Составляют тепловой баланс десорбера, по которому определяют количество тепла, подводимого в десорбер в рибойлере.

8. Определяют количество практических тарелок в десорбере по формуле (5.13).

9. Определяют диаметр абсорбера по методике, изложенной в разд. 4.2.5, принимая $W_{\text{доп}} = 0,4\text{--}0,8$ м/с.

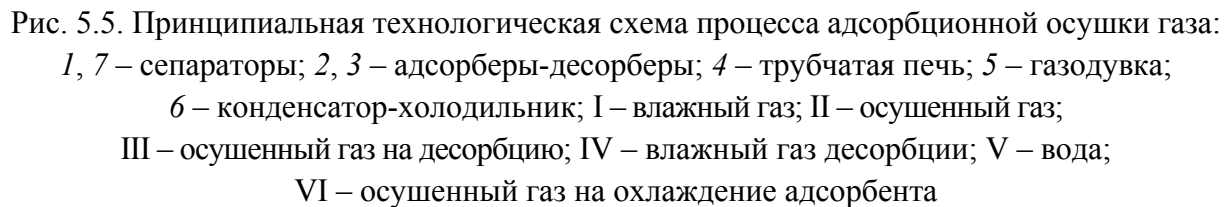
10. Определяют высоту абсорбера по методике, изложенной в разд. 4.2.5.

5.3. Адсорбционная осушка газов

Адсорбционная осушка газа используется для получения низких точек росы газа, подвергаемого затем низкотемпературной переработке. При адсорбционной осушке на молекулярных ситах-цеолитах точка росы осушенного газа достигает -90 °С.

5.3.1. Принципиальная схема процесса адсорбционной осушки газов

Принципиальная схема установки адсорбционной осушки газа приведена на рис. 5.5. Согласно этой схеме влажный газ I поступает во входной сепаратор 1, где от него отбивается капельная жидкость. Попадание жидкости в адсорбер вызывает механическое разрушение адсорбента. Из сепаратора 1 влажный газ поступает на осушку в адсорбер 2 или 3 (в зависимости от стадии цикла), откуда осушенный газ II подается на дальнейшую переработку или потребителю. Для регенерации насыщенного слоя адсорбента из основного потока осушенного газа II отбирается газодувкой 5 газ на десорбцию III, нагревается в трубчатой печи 4 и подается в адсорберы 2 или 3 (в зависимости от стадии цикла). Газ на десорбцию обычно подают в адсорберы снизу вверх – в противоположном движении осушаемого газа направлении. Влажный газ десорбции IV после конденсатора-холодильника 6 направляют в сепаратор 7, где от него отбивают капельную влагу V, и далее подают во влажный газ I. После стадии десорбции в адсорберы подают часть осушенного газа VI на охлаждение слоя адсорбента.



Время цикла адсорбции обычно кратно 6–8 ч и колеблется от 6 до 48 ч в зависимости от размеров слоя адсорбента. Наиболее часто используется 8-часовой цикл адсорбции, в этом случае 6 ч занимает десорбция и 2 ч – охлаждение. Адсорберы работают попеременно в режимах адсорбции и десорбции-охлаждения.

91

5.3.2. Адсорбенты и технологический режим стадии адсорбции

При осушке газа используются оксиды алюминия, силикагели и цеолиты.

Оксид алюминия – самый дешевый из перечисленных адсорбентов, устойчив по отношению к капельной влаге, обеспечивает низкую точку росы ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$) при высоком влагосодержании осушаемого газа. Основным недостатком адсорбента – невысокая адсорбционная емкость, быстро уменьшающаяся в процессе эксплуатации из-за хорошей адсорбции углеводородных компонентов. Высокая температура регенерации, необходимая для десорбции углеводородов, вызывает спекание и перекристаллизацию оксида алюминия. Его рекомендуют использовать в качестве защитного слоя для других адсорбентов при осушке очень влажного газа [3].

Силикагели широко применяются при осушке газа. Они являются продуктами обезвоживания геля кремниевой кислоты, промытыми от примесей, высушенными и прокаленными. Технический силикагель содержит около 99,5 % мас. двуоксида кремния, некоторое количество оксидов алюминия, железа, кальция и других металлов, его применяют в виде зерен диаметром 0,2–7,0 мм. Насыпная плотность различных марок силикагеля колеблется от 400 до 670 кг/м³ (после сушки при 150 °C), влагоемкость при 20 °C и относительной влажности осушаемого газа 40 % – от 16 до 20 % мас., суммарный удельный объем пор – от 0,21 до 4,05 см³/г, удельная плотность поверхности – 320–770 м²/г.

Для получения низких точек росы экономична двухступенчатая адсорбция. В первой по ходу влажного газа зоне размещается высокопористый сорбент с большим средним диаметром пор (3–10 нм), а во второй зоне – сорбент с относительно малым средним диаметром пор (1,5–3 нм). Такой способ осушки позволяет при использовании недорогого высокопористого адсорбента получить достаточно низкую точку росы. Его рекомендуется применять при температурах адсорбции от -50 до $+90\text{ }^{\circ}\text{C}$, давлениях до 14 МПа и скоростях газа в адсорбере от 0,015 до 3 м/с при объемных соотношениях зон от 2 : 1 до 3 : 1.

Силикагели активно сорбируют углеводороды. Легкие углеводороды вплоть до бутана полностью десорбируются в процессе регенерации, пентаны и более тяжелые десорбируются не полностью, ненасыщенные углеводороды при регенерации полимеризуются, снижая адсорбционную активность.

Хорошо адсорбирующиеся масла, гликоли, амины, ингибиторы гидратообразования и коррозии в процессе регенерации образуют смолистые соединения, закупоривающие поры сорбента. Амины разлагаются с образованием аммиака, разрушающего структуру силикагеля. Сероводород и диоксид углерода сорбируются силикагелем, но в дальнейшем вытесняются водой, полностью десорбируясь при регенерации.

Максимально допустимая температура нагрева при регенерации составляет 200–250 °С, при более высоких температурах поверхность силикагеля разрушается.

Молекулярные сита-цеолиты – самые дорогие адсорбенты. В практике находят применение искусственные и более дешевые природные цеолиты. Цеолиты обладают высокой адсорбционной активностью и избирательностью. Адсорбционная активность цеолита в отличие от оксида алюминия и силикагеля не зависит от влажности газа. Цеолиты особенно эффективны при необходимости получения низких точек росы ($-70 \div -90$ °С). Адсорбционная емкость природных цеолитов выше, чем у силикагелей, но ниже, чем у искусственных цеолитов. Поглощение углеводородов и примесных компонентов зависит от структуры и размера пор.

Для осушки газа рекомендуется применять цеолит NaA с порами размером 0,4 нм. Цеолиты типа X, имеющие поры больших размеров, одновременно с влагой адсорбируют некоторые углеводородные компоненты газа.

При осушке газа до точки росы -40 °С можно использовать силикагель, оксид алюминия, цеолит, до более низких точек росы – только цеолит.

Цеолиты прочны при истирании и контакте с капельной влагой. Эксплуатационные затраты при их использовании самые низкие, допустимая температура нагрева при регенерации – 350–370 °С.

Выбор типа адсорбента обусловлен составом газа, его исходной влажностью, наличием примесей, требуемой точкой росы осушенного газа.

При адсорбции наименьшее влияние на ее эффективность оказывает давление, поэтому давление адсорбции выбирают по необходимому давлению осушенного газа.

Наиболее существенными технологическими параметрами процесса адсорбции являются температура и скорость газа в слое адсорбента.

При адсорбции на оксиде алюминия и силикагеле снижение температуры адсорбции способствует повышению поглощательной способности и увеличению продолжительности фазы адсорбции. Для них рекомендуется температура адсорбции не выше 30 °С. При осушке высоковлажного газа выделяется большое количество теплоты адсорбции. Для ее отвода рекомендуется применение охлаждающих змеевиков в слое адсорбента. При осушке на цеолите снижение температуры адсорбции вызывает уменьшение размеров входных окон и поглощательной способности цеолитов. Нормальной температурой адсорбции для цеолитов считается 50–70 °С.

От скорости газа зависит время контакта газа с адсорбентом. Для получения низкой точки росы время контакта должно быть не меньше 10 с, а минимальная скорость газа – 0,15–0,30 м/с. По мере уменьшения скорости газа

увеличиваются глубина осушки и продолжительность работы слоя до «проскока». Однако при этом увеличивается неравномерность распределения потока газа по сечению аппарата и требуется большой диаметр адсорбера.

Большая скорость прохождения газа через слой вызывает движение частиц адсорбента, их механическое разрушение, унос с потоком газа и увеличение гидравлического сопротивления слоя. При выборе скорости газа следует учитывать направление потока в адсорбере. При нисходящем потоке скорость газа может быть принята в 1,5–2 раза больше, чем при восходящем.

5.3.3. Технологический режим стадий десорбции и охлаждения

Десорбцию и охлаждение адсорбента обычно проводят при давлениях, равных давлению стадии адсорбции. Это связано с тем, что давление практически не оказывает влияния на процессы десорбции и охлаждения (далее эти процессы называются регенерацией адсорбента), а частая смена давлений в адсорбере вызывает механическое разрушение адсорбента.

Основное влияние на степень регенерации адсорбента оказывает температура. Для силикагелей и диоксида алюминия нормальная температура нагрева составляет 175–200 °С. В случае осушки газов, содержащих C_{5+} , допустим нагрев до 230–250 °С, но это быстро снижает адсорбционную активность адсорбентов из-за дезактивации поверхности, разрушения структуры вследствие явлений спекания и перекристаллизации. Для цеолитов температура нагрева должна быть не менее 300 °С, и регенерация должна производиться осушенным газом, поскольку при регенерации влажным газом в адсорбенте появляется остаточная влага, снижающая полноту осушки в цикле адсорбции.

Теплота регенерации расходуется на нагрев аппарата и слоя адсорбента до температуры десорбции, испарение поглощенных компонентов и потери в окружающую среду, составляющие обычно 3–5 %. Скорость нагрева адсорбента на установках осушки газа на основании практических данных не должна превышать 60 °С/ч. Период нагрева составляет 5/8 периода адсорбции. Температура регенерационного газа, выходящего из адсорбента в стадии нагрева, постепенно повышается. Окончание процесса десорбции фиксируется прекращением повышения его температуры. Поток горячего газа при десорбции рекомендуется подавать в направлении, противоположном движению газа при адсорбции тощих газов. При этом слои адсорбента, через которые проходит газ перед выходом из адсорбера, оказываются наиболее глубоко регенерированными, поскольку при десорбции они нагреваются до максимальной температуры процесса. При адсорбционной осушке газов, содержащих значительные количества C_{5+} , склонных к коксованию и адсорбирующихся на

выходе из слоя адсорбента, направление горячего потока регенерационного газа должно совпадать с направлением осушаемого газа. Это предотвращает перегрев выходного слоя и коксование углеводородов.

После периода десорбции слой адсорбента подвергается охлаждению. Период охлаждения занимает $3/8$ периода адсорбции. Газ на охлаждение подается в том же направлении, что и при осушке, это позволяет сохранить наибольшую поглотительную способность выходного слоя адсорбента. Охлаждение считается законченным, если температура охлаждающего газа на выходе превышает температуру осушаемого газа на 20–30 °С.

Общий объем регенерационного газа зависит от количества поглощенной влаги, но обычно он не превышает 15 % объема осушаемого газа [3].

5.3.4. Влияние физико-химических характеристик осушаемого газа на процессы адсорбции и регенерации

Основными физико-химическими характеристиками осушаемого газа, влияющими на процесс адсорбционной осушки, являются состав, влажность и наличие примесей. Они определяют выбор типа адсорбента и технологические параметры регенерации.

Присутствие в газе углеводородных компонентов тяжелее бутанов требует более высоких температур регенерации адсорбента, снижает его поглотительную способность по воде и сокращает срок его службы. Газ перед осушкой должен быть тщательно отсепарирован.

Масла, соли, ингибиторы гидратообразования и коррозии, механические примеси загрязняют адсорбент и требуют специальных мероприятий для предотвращения их попадания в слой адсорбента. Для осушки газов, содержащих кислые компоненты, наиболее надежен цеолит.

5.3.5. Принципы технологического расчета адсорберов

При расчете адсорберов принимают во внимание продолжительность циклов, допустимую линейную скорость газа, влагоемкость адсорбента, необходимую глубину осушки газа, количество влаги, извлекаемой из газа, показатели адсорбентов при их работе в динамических условиях, особенности регенерации, допустимую величину потерь давления. Все эти величины взаимосвязаны. Для определения оптимальных размеров адсорбера расчет проводится несколько раз при различных значениях исходных данных.

Технологический укрупненный расчет адсорбера проводится в следующей последовательности:

1. По литературным данным или результатам научных исследований принимается продолжительность цикла адсорбции.

2. Определяют допустимую линейную скорость газа в адсорбере (см. разд. 5.3.2).

3. Принимается, что вся влага, поступающая в адсорбер с влажным газом, поглощается адсорбентом. Определяют количество влаги, извлекаемой из газа в адсорбере (см. разд. 5.1; 5.2.4).

4. По производительности установки и допустимой линейной скорости газа определяют диаметр адсорбера D по формуле:

$$D = 1,128 \sqrt{\frac{V}{W_{\text{доп}}}}, \text{ м}, \quad (5.18)$$

где V – производительность адсорбера, $\text{м}^3/\text{ч}$; $W_{\text{доп}}$ – допустимая скорость газа, $\text{м}/\text{с}$.

Полученный диаметр округляют до большего значения нормализованных диаметров, в качестве которых можно использовать нормализованные диаметры абсорберов (см. разд. 5.2.4).

5. Определяют удельную нагрузку слоя по воде q по формуле [11]:

$$q = \frac{VC}{47,1 \cdot D^2}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин}), \quad (5.19)$$

где V – производительность десорбера по газу, $\text{м}^3/\text{ч}$; C – содержание влаги в газе, $\text{кг}/\text{м}^3$; D – диаметр адсорбера, м .

6. Определяют длину адсорбционной зоны ($l_{\text{ад.з}}$) по формуле [11]:

$$l_{\text{ад.з}} = 31,3 \frac{(q)^{0,7895}}{(W_{\text{г}})^{0,5506} \left(\frac{\rho}{\rho_s} \right)^{0,2646}}, \text{ м}, \quad (5.20)$$

где $W_{\text{г}}$ – линейная скорость газа в адсорбере, $\text{м}/\text{мин}$; $\frac{\rho}{\rho_s}$ – относительная влажность газа, %.

7. По рис. 5.6, 5.7 определяют равновесную влагоемкость слоя $a_{\text{р}}$, далее – динамическую влагоемкость слоя адсорбента $a_{\text{д}}$ по формуле [11]:

$$a_{\text{д}} = \frac{a_{\text{р}} \cdot l_{\text{сл}} - 0,45 \cdot l_{\text{ад.з}} \cdot a_{\text{р}}}{l_{\text{сл}}}, \text{ \%}, \quad (5.21)$$

где $l_{\text{сл}}$ – длина слоя адсорбента, м (принимается равной 1–5 диаметров адсорбера).

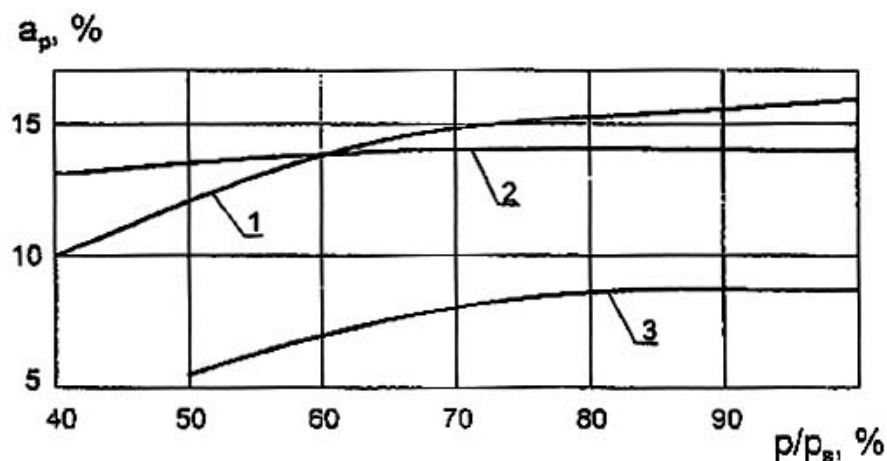


Рис. 5.6. Зависимость равновесной динамической влагоемкости свежих адсорбентов от относительной влажности газа для температуры контакта 25 °С:
1 – силикагель; 2 – цеолиты; 3 – окись алюминия

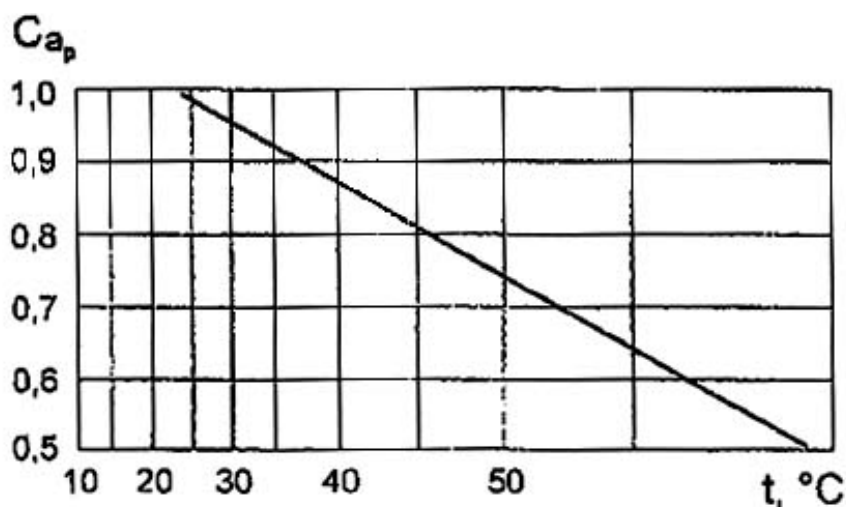


Рис. 5.7. Температурная поправка на равновесную динамическую влагоемкость силикагеля и окиси алюминия

8. Определяют время работы слоя адсорбента до проскока влаги τ по формуле [11]:

$$\tau = \frac{0,01 \cdot a_g \cdot \rho_{ад} \cdot l_{сл}}{q}, \text{ ч}, \quad (5.22)$$

где $\rho_{ад}$ – средняя плотность адсорбента, кг/м³.

5.4. Комбинированные способы осушки газа

Сочетание абсорбционного и адсорбционного способов осушки газа позволяет при наименьших эксплуатационных затратах достигать практически полного извлечения влаги. Основное количество влаги при этом извлекается более дешевым абсорбционным способом, остаточная влага – более эффективным адсорбционным. В качестве адсорбента при комбинировании процессов используются только цеолиты, позволяющие достичь низкой точки росы осушенного газа.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определения влагосодержанию (влагоемкости), абсолютной и относительной влажности, точке росы и депрессии точки росы газа.
2. Назовите основные преимущества и недостатки абсорбционных и адсорбционных процессов осушки газа.
3. Охарактеризуйте влияние основных технологических параметров (температуры, давления, кратности циркуляции абсорбента, концентрации регенерированного абсорбента, наличия в газе углеводородного конденсата, соленой пластовой воды и сероводорода) на процесс абсорбционной осушки газа.
4. Что является целью технологических расчетов абсорбера и десорбера установки осушки газа?
5. Почему на промышленных установках невозможно осушить газ до равновесной точки росы?
6. Какие виды регенерации применяются на промышленных установках для повышения концентрации регенерированного абсорбента? Кратко охарактеризуйте каждый из этих видов.
7. В каких случаях применяется адсорбционная осушка, и какая точка росы осушенного природного газа при ней достигается?
8. Какие адсорбенты применяются для осушки природного газа? Кратко охарактеризуйте эти адсорбенты и назовите их преимущества и недостатки.
9. Охарактеризуйте влияние основных физико-химических характеристик (состав, влажность, наличие примесей) осушаемого газа на показатели процессов адсорбции и регенерации адсорбента.
10. Что является целью технологического расчета адсорбера-десорбера для осушки природного газа?
11. В каком случае применяется комбинированный способ осушки природного газа?

ГЛАВА 6

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ ОТБЕНЗИНИВАНИЯ ГАЗОВ

В составе природных и нефтяных газов содержатся ценные углеводородные компоненты: этан, пропан, бутаны и более тяжелые углеводороды.

Этан является ценным нефтехимическим сырьем: его основное количество подвергается пиролизу с получением этилена, который затем используется для производства полиэтилена.

Пропан и бутаны применяются в качестве топлива для коммунально-бытовых нужд и в двигателях внутреннего сгорания (в основном в сжиженном виде), в качестве хладагентов для получения низких температур (при их испарении) и в качестве сырья для химической переработки (производство полипропилена, синтез изопренового каучука и др.).

Пентаны являются составной частью моторных топлив и сырьем для производства нефтехимических продуктов.

Для извлечения этих углеводородных компонентов из природных и нефтяных газов в мировой практике используют различные методы отбензинивания газов.

Продуктами установок отбензинивания являются отбензиненный или сухой газ (метан или метан + этан), топливный газ (метан + этан + пропан) и деэтанизированный нестабильный газовый конденсат – газовый бензин (фракция углеводородов C_{3+}) или деметанизированный нестабильный газовый конденсат (фракция углеводородов C_{2+}).

6.1. Классификация методов отбензинивания газов

Для отбензинивания газов используют четыре метода:

- низкотемпературная сепарация тяжелых углеводородных компонентов (НТС);
- низкотемпературная конденсация тяжелых углеводородных компонентов (НТК);
- абсорбционное отбензинивание газов, включая низкотемпературную абсорбцию (НТА);
- адсорбционное отбензинивание газов.

Каждый из этих методов эффективен и используется при определенном содержании извлекаемых компонентов в исходном газе. Процессы НТК и НТС целесообразно применять при сравнительно больших содержаниях компонентов C_{3+} в исходном газе (400–600 г/м³ газа). Процесс абсорбционного отбензинивания применяют при содержании углеводородов C_{3+} до 250 г/м³ газа, а процесс адсорбционного отбензинивания – при содержании углеводородов C_{3+} от 1 до 20 г/м³ газа.

6.2. Извлечение тяжелых углеводородов методом низкотемпературной сепарации

Низкотемпературной сепарацией называется процесс однократной конденсации газа при температурах от -10 до -25 °С и разделения образовавшихся равновесных газовой и жидкой фаз. В равновесных газовой и жидкой фазах одновременно присутствуют все компоненты сырьевого газа, но жидкая фаза состоит преимущественно из углеводородов C_{3+} , а газовая – из метана и этана.

Принципиальная технологическая схема установки НТС представлена на рис. 6.1.

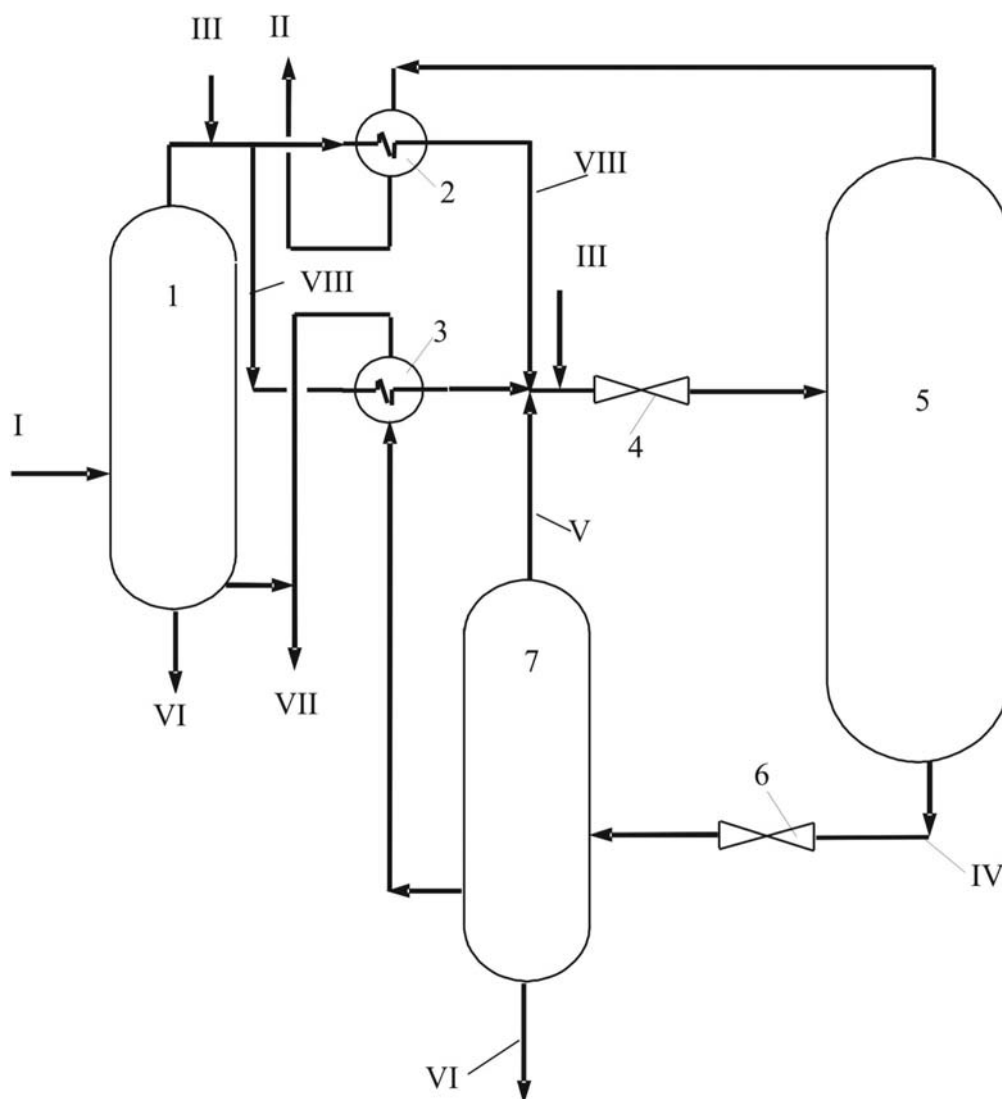


Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема установки НТС: 1 – входной сепаратор; 2, 3 – регенеративные теплообменники; 4 – дроссель (детандер, испаритель холодильной машины); 5 – низкотемпературный сепаратор; 6 – дроссель; 7 – сепаратор нестабильного конденсата; I – газ из скважины; II – отсепарированный газ; III – регенерированный ингибитор гидратообразования; IV – нестабильный конденсат и водный раствор ингибитора гидратообразования; V – газ выветривания конденсата; VI – ингибитор гидратообразования на регенерацию; VII – нестабильный конденсат; VIII – частично отсепарированный газ

Согласно схеме (рис. 6.1) газ из скважины I поступает во входной сепаратор 1, где от газа отделяются пластовая вода с ингибиторами и сконденсировавшийся газовый конденсат. Далее газ охлаждается в регенеративных теплообменниках 2 и 3 и направляется через дроссель 4 в низкотемпературный сепаратор 5. За счет перепада давлений в дросселе 4 понижается температура газа. Вместо дросселя 4 могут использоваться детандер (машина, приводимая в действие за счет энергии газа, газ при этом снижает давление и температуру) или испаритель холодильной машины (в случае низкого исходного давления сырьевого газа). Жидкая фаза IV из низкотемпературного сепаратора 5 проходит дроссель 6 и поступает в сепаратор 7, где из нее выветривается образовавшийся при дросселировании газ V. Для предупреждения гидратообразования в поток газа перед теплообменниками 2 и 3 и перед дросселем 4 подается гликоль или метанол.

Эффективность работы установок НТС зависит от состава исходного газа и температуры и давления в низкотемпературном сепараторе.

Давление сепарации определяется давлением исходного газа и в пределах обычно используемых давлений (5,0–7,5 МПа) мало влияет на степень извлечения компонентов C_{5+} .

Чем ниже температура процесса и чем больше содержание в исходном газе тяжелых углеводородов, тем больше степень извлечения последних. Для обеспечения высокой степени извлечения тяжелых углеводородов при более легком составе исходного газа требуется более низкая температура.

Для лучшего извлечения тяжелых углеводородов при их сравнительно низком содержании в исходном газе используются два способа:

- 1) сорбция в потоке;
- 2) изоэнтропийное расширение газа.

Сорбция в потоке – это впрыск в поток газа перед низкотемпературным сепаратором стабильного газового конденсата или других углеводородных жидкостей для утяжеления состава газа.

Изоэнтропийное расширение газа – это расширение газа в детандерах, позволяющее использовать энергию газа для других целей, например для перекачки жидкостей, генерации электроэнергии и др. Для такого расширения газа необходимо иметь достаточно высокое его начальное давление.

По мере разработки месторождения из-за снижения начального давления газа и облегчения его состава эффективность процесса НТС постоянно снижается, следовательно, этот процесс целесообразно использовать только на небольших месторождениях с коротким сроком разработки, а также для первичной обработки газа на промыслах с последующей его подачей на ГПЗ.

В ряде случаев при снижении начального давления газа перед входным сепаратором установки НТС помещают дожимной компрессор, повышающий давление газа (компрессионный метод отбензинивания), или же вместо дросселя на входе газа в низкотемпературный сепаратор помещают холодильную машину для снижения температуры газа.

Процесс НТС перерос в процесс низкотемпературной конденсации (НТК), отличающийся значительно более низкими температурами охлаждения потока газа (до $-90 \div -120$ °C).

6.3. Извлечение тяжелых углеводородов методом низкотемпературной конденсации

Принципиальное отличие процесса НТК от процесса НТС – это использование более низких температур за счет дополнительного охлаждения потока сырьевого газа.

Принципиальная схема процесса НТК приведена на рис. 6.2.

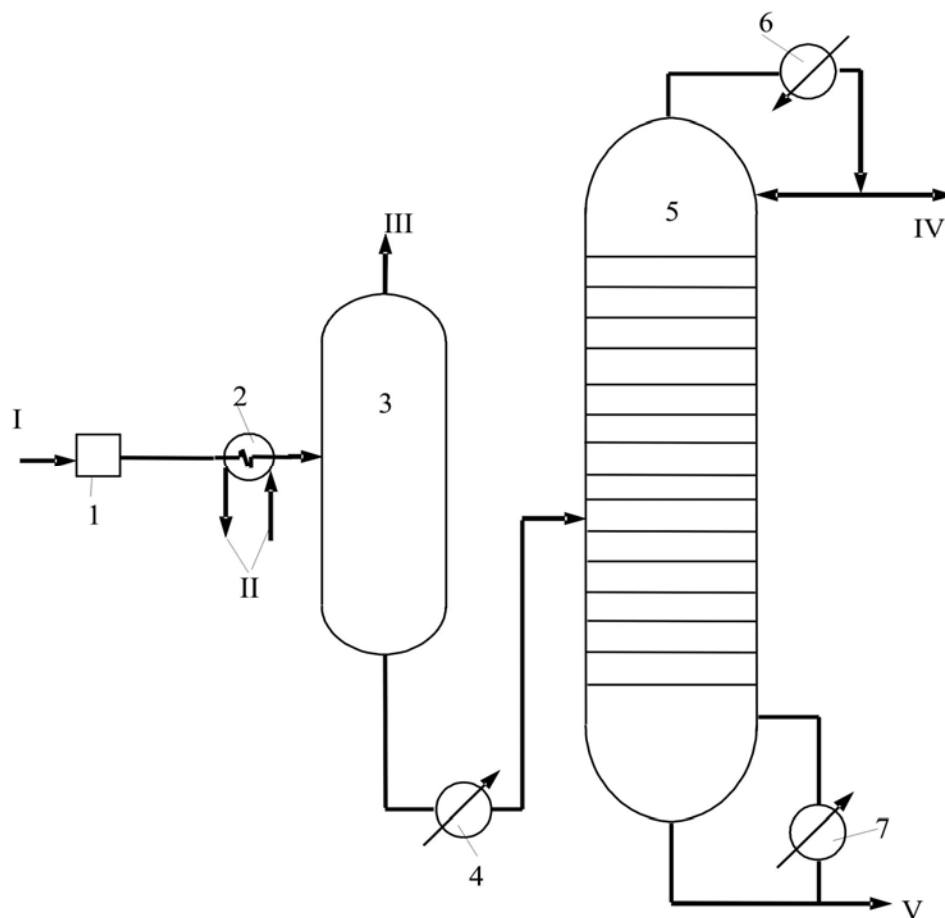


Рис. 6.2. Принципиальная схема установки НТК: 1 – блок осушки газа; 2 – холодильник; 3 – сепаратор; 4 – нагреватель; 5 – колонна-деэтанализатор; 6 – конденсатор-холодильник; 7 – рибойлер; I – исходный газ; II – хладагент; III – отсепарированный газ (метан); IV – этан; V – углеводороды C_{3+}

В целом технологические схемы процесса НТК могут различаться по числу ступеней сепарации (одно-, двух- и трехступенчатые), по виду источников холода (с внешним, внутренним или комбинированным холодильным циклом) и по виду получаемого целевого продукта (C_{2+} и C_{3+}). В свою очередь внешний холодильный цикл (использование холодильных машин и затраты энергии извне) может быть с однокомпонентным или многокомпонентным (смешанным) хладагентом. Внутренний холодильный цикл (использование энергии самого перерабатываемого газа) может быть с дросселированием технологических потоков и с узлом детандирования газа.

Установки с внешними холодильными циклами рекомендуется использовать при переработке газов с большим содержанием компонентов C_{3+} , а с внутренними – при малом содержании в газе углеводородов C_{3+} , но при высоком его начальном давлении.

Для подвода холода в холодильнике 2 (рис. 6.2) используются холодильные машины (компрессоры), подключенные для перекачки хладагента по следующему замкнутому контуру: холодильник 2 → холодильная машина → холодильник для охлаждения сжатого хладагента → дроссель → холодильник 2. В качестве хладагентов могут применяться этан, этилен, пропан, аммиак и др. (однокомпонентный хладагент) или смеси углеводородов (многокомпонентный хладагент).

Использование внешних холодильных циклов позволило достичь степени извлечения этана 87 %, пропана – 99 %, бутана и высших – 100 %.

Применение для выработки холода турбодетандеров нового типа, позволяющих конденсировать внутри себя до 20 % жидкости, и создание новых высокоэффективных теплообменников и теплоизоляционных материалов, исключающих потери низкотемпературного холода, обеспечили процессу НТК наибольшую экономичность по сравнению с другими способами даже при низком давлении исходного газа и широком изменении его состава.

Современные турбодетандерные установки работают в широком диапазоне изменения рабочих параметров:

- сырьевой газ – нефтяной и природный;
- давление сырьевого газа – 0,7–11 МПа;
- температура на выходе из турбодетандера – до -120°C ;
- степень извлечения этана – до 87 %, пропана – до 96 %, бутана и более тяжелых углеводородов – до 100 %;
- пропускная способность по сырьевому газу – от 100 млн $\text{м}^3/\text{год}$ до 15 млрд $\text{м}^3/\text{год}$.

Принципиальная схема НТК с применением детандера представлена на рис. 6.3. Товарный газ, уходящий с установки, для повышения давления компримируется в турбодетандере 8, привод которого осуществляет-

ся за счет энергии газа из сепаратора 5. Образовавшаяся в турбодетандере двухфазная смесь с содержанием жидкости до 20 % мас. направляется в сепарационную часть ректификационной колонны 7. Жидкость, стекая вниз по колонне, создает поток орошения.

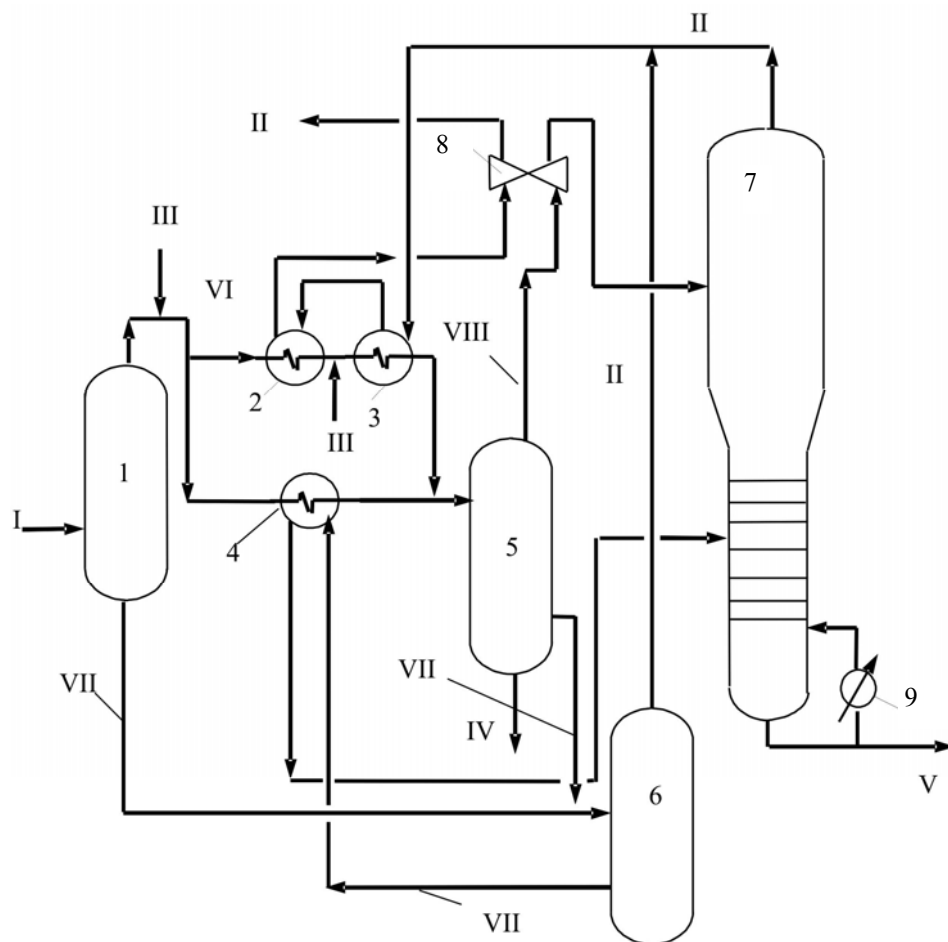


Рис. 6.3. Принципиальная схема НТК с использованием турбодетандера: 1 – входной сепаратор; 2–4 – теплообменники; 5 – сепаратор 2-й ступени; 6 – сепаратор нестабильного конденсата; 7 – ректификационная колонна-сепаратор; 8 – турбодетандер; 9 – ребойлер; I – сырьевой газ; II – товарный газ; III – регенерированный ингибитор гидратообразования; IV – ингибитор гидратообразования на регенерацию; V – углеводороды C_{3+} (C_{2+}); VI – частично отсепарированный газ; VII – жидкие углеводороды; VIII – осушенный газ

На эффективность процесса НТК оказывают влияние давление и температура. Повышение давления увеличивает степень конденсации углеводородов, но уменьшает селективность. Снижение температуры при постоянном давлении наряду с увеличением степени конденсации приводит к увеличению селективности: тяжелые углеводороды переходят в жидкую фазу быстрее.

В условиях эксплуатации месторождения при облегчении состава исходного газа эффективность охлаждения в детандере увеличивается при постоянном давлении на его входе, т. е. снижение степени извлечения

целевых компонентов из облегчающегося состава газа будет компенсироваться автоматическим снижением температуры в детандере.

Назначение в циклах НТК ректификационной колонны-деэтанатора – это удаление из жидкой фазы (газового бензина или конденсата) всего метана и всего этана. Допустимое содержание пропана в ректификате деэтанатора составляет не более 2 % от массы этана в ректификате, а содержание этана в остатке деэтанатора – не более 2 % от массы пропана в остатке.

Вместо деэтанатора может использоваться деметанизатор, назначение которого – полное удаление из жидкой фазы (газового бензина или конденсата) метана. В этом случае в ректификате должно содержаться этана не более 5 % мас. от общего количества этана в сырье колонны, а метана в остатке колонны – не более 2 % мас. от этана, содержащегося в этом же остатке.

Разновидностью схемы НТК является процесс низкотемпературной ректификации (НТР).

В зависимости от принципиальной схемы ректификационные колонны установок НТР делятся на ректификационно-отпарные (рис. 6.4, а) и конденсационно-отпарные (рис. 6.4, б).

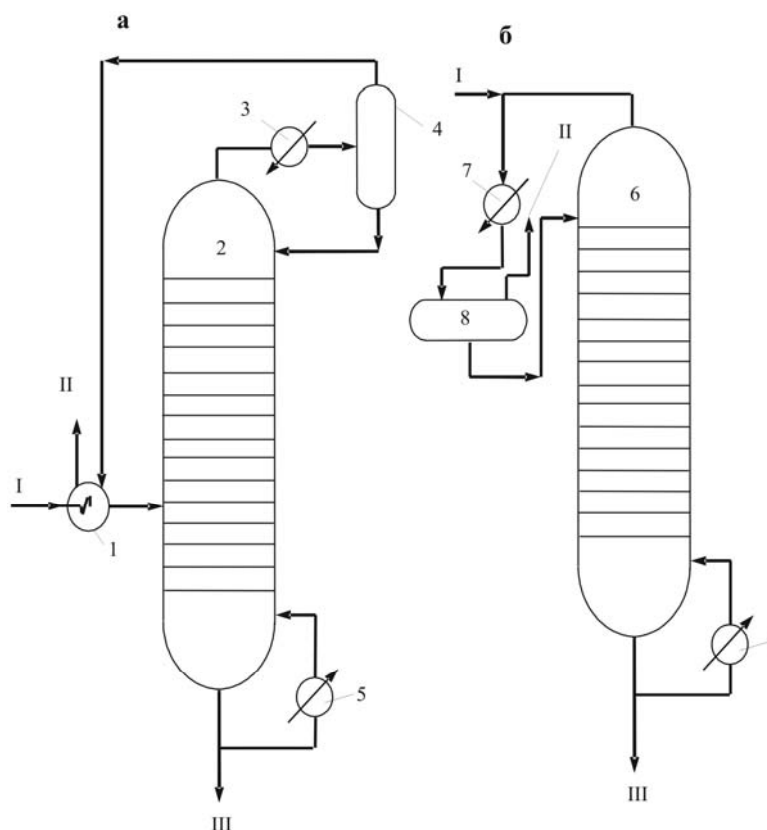


Рис. 6.4. Принципиальные схемы установок НТР:

- а – с ректификационно-отпарной колонной; б – с конденсационно-отпарной колонной;
 I – теплообменник; 2 – ректификационно-отпарная колонна; 3 – конденсатор-холодильник; 4, 8 – сепараторы; 5, 9 – рибойлеры; б – конденсационно-отпарная колонна;
 7 – холодильник с внешним холодильным циклом; I – охлажденный сырьевой газ;
 II – отбензиненный газ; III – широкая фракция углеводородов (ШФЛУ)

Особенность процесса НТР заключается в отсутствии предварительной сепарации сконденсировавшихся углеводородов и в подаче двухфазного охлажденного потока в середину ректификационной колонны. Таким образом, весь поток сырьевого газа подвергается деметанизации в ректификационной колонне, при этом температура ее верха должна быть ниже, чем в деметанизаторе по схеме НТК, для заданной степени извлечения этана.

6.4. Технология абсорбционного отбензинивания газов

Абсорбционное отбензинивание газов является одним из массовых процессов извлечения из газов тяжелых углеводородов. В то время, когда основной задачей переработки газа было извлечение из него пропана и бутанов, абсорбция считалась ведущим процессом газопереработки. Лишь с возрастанием потребности в этане – пиролизном сырье – процесс НТК с различными холодильными циклами, в том числе и с турбодетандерными агрегатами, потеснил абсорбционные процессы на второй план. Тем не менее в ряде случаев абсорбционные процессы являются высокоэффективными при переработке природных и нефтяных газов: например, при необходимости иметь плюсовые температуры процесса во избежание отложения парафинов, имеющих в газе; при сайклинг-процессах (поддержание пластового давления за счет закачки в пласт сухого газа), когда процесс абсорбции ведут под давлением 10–12 МПа и др.

Сущность процесса абсорбции заключается в поглощении (растворении) тяжелых углеводородов газа в абсорбенте с последующей их десорбцией (отпаркой) из абсорбента. Движущей силой абсорбции является разность парциальных давлений извлекаемого компонента в газовой и жидкой фазах.

Абсорбированные на поверхности жидкости молекулы определяют значение поверхностного натяжения жидкости. С ростом молекулярной массы углеводородов снижается значение их поверхностного натяжения. Таким образом, из газа в первую очередь абсорбируются те компоненты, которые сильнее снижают поверхностное натяжение жидкости, т. е. компоненты с большой молекулярной массой.

Для эффективного протекания процесса абсорбции необходимы противоток газа и абсорбента и образование большой поверхности соприкосновения фаз.

Абсорбция сопровождается выделением тепла, в результате чего газ и абсорбент нагреваются, причем температура нагрева абсорбента выше температуры газа, т. к. тепло непосредственно сообщается абсорбенту, а газ нагревается только за счет теплообмена между ним и абсорбентом.

Температуру насыщенного абсорбента t_H (°C) на выходе из абсорбера можно определить по формуле [4]:

$$t_H = t_B + \frac{\sum g_i q_i - G_r \cdot C_r (t_2 - t_1)}{G_a \cdot C_a}, \quad (6.1)$$

где t_B – температура абсорбента на входе в колонну, °C; C_r , C_a – теплоемкости газа и абсорбента соответственно, кДж/(кг·град); G_a – количество абсорбента на входе в абсорбер, кг/ч; G_r – количество газа на выходе из абсорбера, кг/ч; g_i – количество поглощаемых компонентов, кг/ч; q_i – теплота сорбции поглощаемых компонентов, кДж/кг; t_2 , t_1 – температура газа на выходе и входе абсорбера соответственно, °C.

Произведение $G_r \cdot C_r \cdot (t_2 - t_1)$ характеризует количество тепла, сообщаемого газу в абсорбере.

Отношение количества поглощенного компонента газа (моль) к количеству этого компонента в исходном газе (моль) называется коэффициентом извлечения компонента φ .

Для определения коэффициента извлечения компонента φ в зависимости от числа теоретических тарелок в абсорбере, расходов газа и абсорбента и термодинамических условий процесса абсорбции Кремсером получено уравнение:

$$\varphi = \frac{A^{n+1} - A}{A^{n+1} - 1}, \quad (6.2)$$

где n – число теоретических тарелок в абсорбере; A – фактор абсорбции компонента.

Фактор абсорбции компонента A определяется по уравнению:

$$A = \frac{L}{KV}, \quad (6.3)$$

где L и V – количество абсорбента и газа в верхнем сечении абсорбера, моли; K – константа фазового равновесия компонента.

Из уравнения (6.3) следует, что чем легче компонент (тем больше K), тем хуже он поглощается абсорбентом.

На основании уравнения (6.2) составлена диаграмма Кремсера (рис. 6.5).

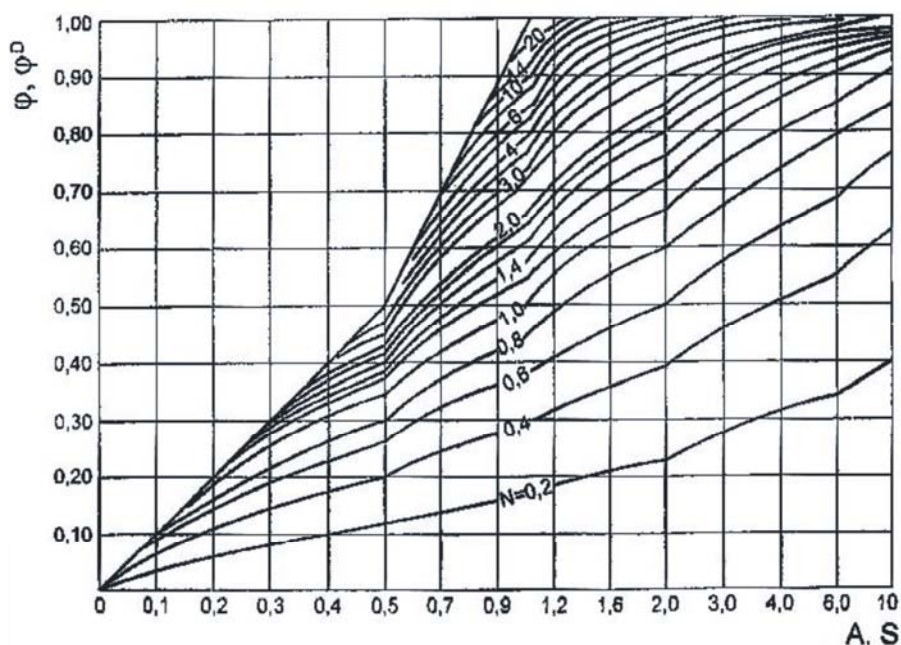


Рис. 6.5. Диаграмма Кремсера:

A – фактор абсорбции; S – фактор отпарки; φ – коэффициент изобличения;

φ^D – коэффициент отпарки

Из диаграммы Кремсера видно, что при постоянном числе тарелок при большем значении A наблюдается больший коэффициент извлечения компонента φ .

6.4.1. Применяемые абсорбенты

Абсорбенты для извлечения из газа тяжелых углеводородов должны отвечать следующим требованиям [4]:

- температуры их застывания и помутнения ниже самой низкой рабочей температуры в абсорбере во избежание застывания абсорбента или резкого повышения его вязкости;
- отсутствие сернистых соединений, которые подвергаются деструкции при высоких температурах в десорбере и загрязняют товарную продукцию установки;
- отсутствие смол и механических примесей, которые загрязняют оборудование и аппараты;
- узкие интервалы кипения – не более $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, предпочтительно $50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$, для обеспечения стабильности состава абсорбента;
- минимальное содержание алкенов во избежание их окисления кислородом воздуха;
- высокая плотность;
- большая избирательность по отношению к целевым компонентам, извлекаемым из газа;

- минимальное давление насыщенных паров абсорбента во избежание его потерь с отбензиненным газом;
- относительно низкая вязкость при рабочих температурах и давлениях для хорошей перекачиваемости и эффективного массообмена;
- устойчивость против пено- и эмульсиеобразования, невысокая стоимость и возможность производства из продукции разрабатываемого месторождения.

Выбор абсорбента должен исходить из правила «подобное растворяется в подобном», поэтому наилучшими абсорбентами по коэффициенту извлечения этана, пропана и бутанов будут являться бензиновые фракции, однако они неудовлетворительно регенерируются в десорберах из-за большого уноса вместе с извлеченными углеводородами. Вследствие этого на практике абсорбент выбирают таким образом, чтобы его температура начала кипения была на 50–80 °С выше температуры кипения самого тяжелого из извлекаемых компонентов газа.

Наиболее часто в качестве абсорбентов используют керосиновые или дизельные фракции нефти и газового конденсата с молекулярной массой 140–200.

6.4.2. Влияние основных факторов на процессы абсорбции и десорбции

Основными факторами, влияющими на процесс абсорбции, являются температура, давление, количество теоретических тарелок в абсорбере, удельный расход (кратность циркуляции) абсорбента и скорость газа в абсорбере. Температура и давление процесса определяют константы фазового равновесия извлекаемых компонентов: с понижением температуры и повышением давления константа фазового равновесия уменьшается, тем самым увеличивается фактор абсорбции (см. уравнение (6.3)).

Температура. С понижением температуры процесс абсорбции протекает эффективнее. Обычно температура процесса составляет 10–30 °С (при охлаждении газа перед абсорбером до 0–10 °С). В последние годы стали широко применять низкотемпературную абсорбцию (НТА) при температуре в абсорбере на уровне –20÷–60 °С и даже до –100 °С. НТА позволяет повышать абсорбционную способность абсорбента, применять более легкие абсорбенты с молекулярной массой 100–140, снижать расход абсорбента и общие затраты на процесс на 25–50 % [4]. Из всех факторов, влияющих на абсорбцию, понижение температуры имеет наибольший эффект.

Температура десорбции устанавливается на основании технико-экономического анализа оптимальных условий разделения извлеченных компонентов и абсорбента и обычно колеблется от 70 до 250 °С.

Давление. Повышение давления положительно влияет на процесс абсорбции. Обычно давление процесса составляет 3,5–7,0 МПа, при использовании сайклинг-процесса для поддержания пластового давления газа – до 14–16 МПа. Десорбция проводится при пониженном давлении, при этом оно выбирается таким образом, чтобы извлеченные компоненты газа (ректификат десорбера) можно было бы сконденсировать при помощи обычных хладагентов (воды или воздуха). Обычно давление десорбции составляет 0,7–2,0 МПа.

Количество теоретических тарелок. Опыт эксплуатации абсорберов и анализ их работы показывают, что число теоретических тарелок для процессов абсорбции углеводородных газов не должно быть более 10, обычно – 6–8 штук. Аналогичное количество теоретических тарелок должно быть и в десорбере. К.п.д. тарелок составляет 0,2–0,5. Количество реальных тарелок в абсорберах и десорберах обычно не превышает 20–40 штук.

Удельный расход (кратность циркуляции) абсорбента. Удельный расход (другое название – кратность циркуляции) абсорбента – это отношение количества тощего (регенерированного) абсорбента, подаваемого на верхнюю тарелку абсорбера, к количеству газа, подаваемого в абсорбер. С повышением удельного расхода абсорбента коэффициент извлечения целевых углеводородов увеличивается, однако при больших удельных расходах он увеличивается непропорционально и в некоторых случаях даже незначительно. В связи с этим оптимальное значение удельного расхода абсорбента определяется экспериментально с учетом технико-экономических показателей и обычно составляет от 0,5 до 5,0 л/м³ газа.

Скорость газа в абсорбере. При малых скоростях газа в абсорбере из-за недостаточной интенсивности перемешивания на тарелках не достигается равновесия между фазами. При скоростях газа больше определенного значения эффект также мал, т. к. газ не приходит в достаточно полное соприкосновение с абсорбентом и требуется большее расстояние между тарелками во избежание уноса капель абсорбента с нижележащей на вышележащую тарелку. Согласно практическим данным оптимальная скорость газа в свободном сечении абсорбера составляет 0,2–0,5 м/с.

6.4.3. Технологические схемы установок

Простейшая (исторически первая) технологическая схема установки абсорбционного отбензинивания газов приведена на рис. 6.6.

Согласно этой схеме сырьевой газ I поступает под нижнюю тарелку абсорбера I, на верхнюю тарелку которого подают тощий (регенерированный) абсорбент VI. В результате контакта в абсорбере I абсорбент поглощает тяжелые углеводороды из газа I, уходит с низа абсорбера, нагревается в теплообменнике 2 и нагревателе 3 и поступает в десорбер 4. С верха десорбера 4 тяжелые углеводороды конденсируются в конденсаторе-холодильнике 5

и поступают в емкость орошения 6. Часть жидких углеводородов из емкости 6 подают на орошение десорбера, а балансовое количество выводят с установки. Тепло в куб десорбера подводят при помощи рибойлера 7. Тощий (регенерированный) абсорбент VI забирают из куба десорбера 4, охлаждают в теплообменнике 2 и холодильнике 8 и вновь подают на верхнюю тарелку абсорбера 1. С верха абсорбера 1 отводят отбензиненный газ II.

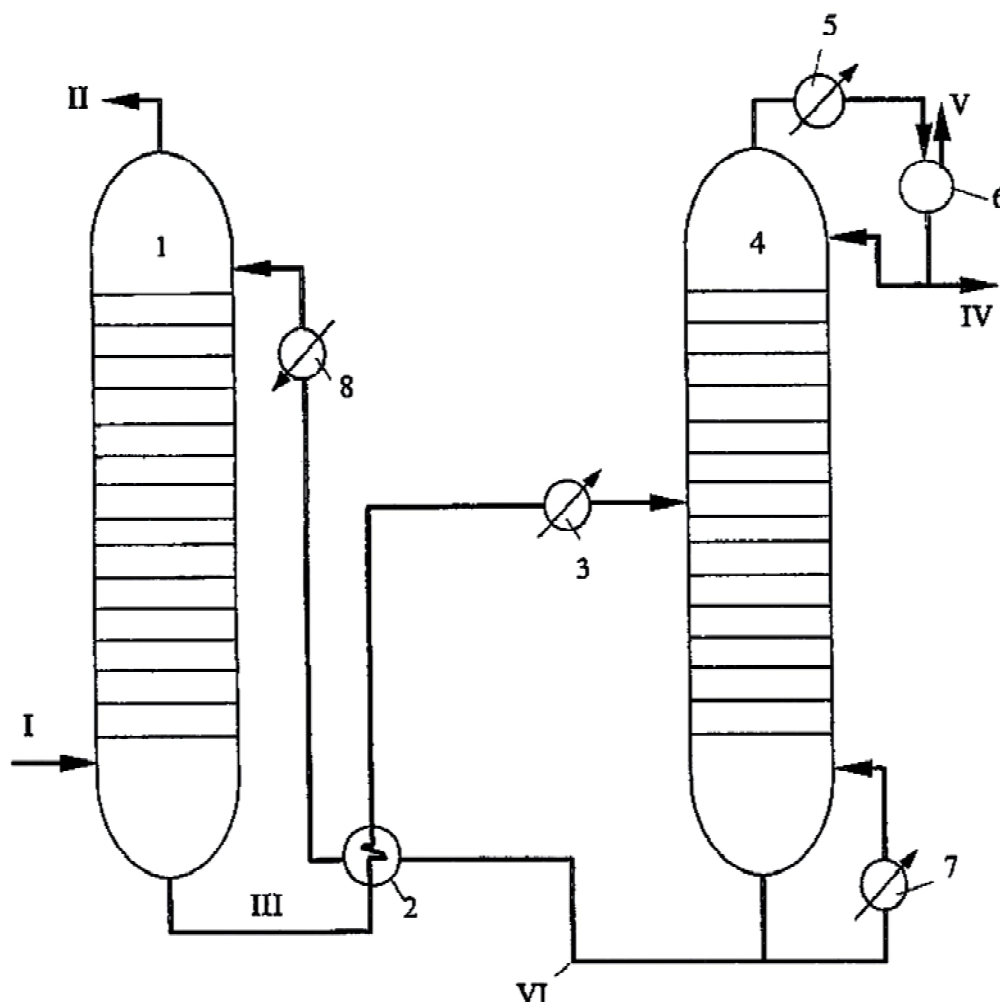


Рис. 6.6. Принципиальная технологическая схема установки абсорбционного отбензинивания газов: 1 – абсорбер; 2 – теплообменник; 3 – нагреватель; 4 – десорбер; 5 – конденсатор-холодильник; 6 – емкость орошения; 7 – рибойлер; 8 – холодильник; I – сырьевой газ; II – отбензиненный газ; III – насыщенный абсорбент; IV – широкая фракция извлеченных углеводородов (ШФЛУ); V – несконденсированные углеводороды; VI – тощий (регенерированный) абсорбент

По этой схеме значительная часть абсорбированных углеводородов теряется с несконденсированными углеводородами V (метан + этан) из емкости орошения 6. Для устранения этого недостатка предложена схема с абсорбционно-отпарной колонной (АОК), работающей под промежуточным давлением между абсорбером и десорбером (1,0–4,0 МПа) и предназначенной для выделения метана и этана из насыщенного абсорбента до десорбера (рис. 6.7).

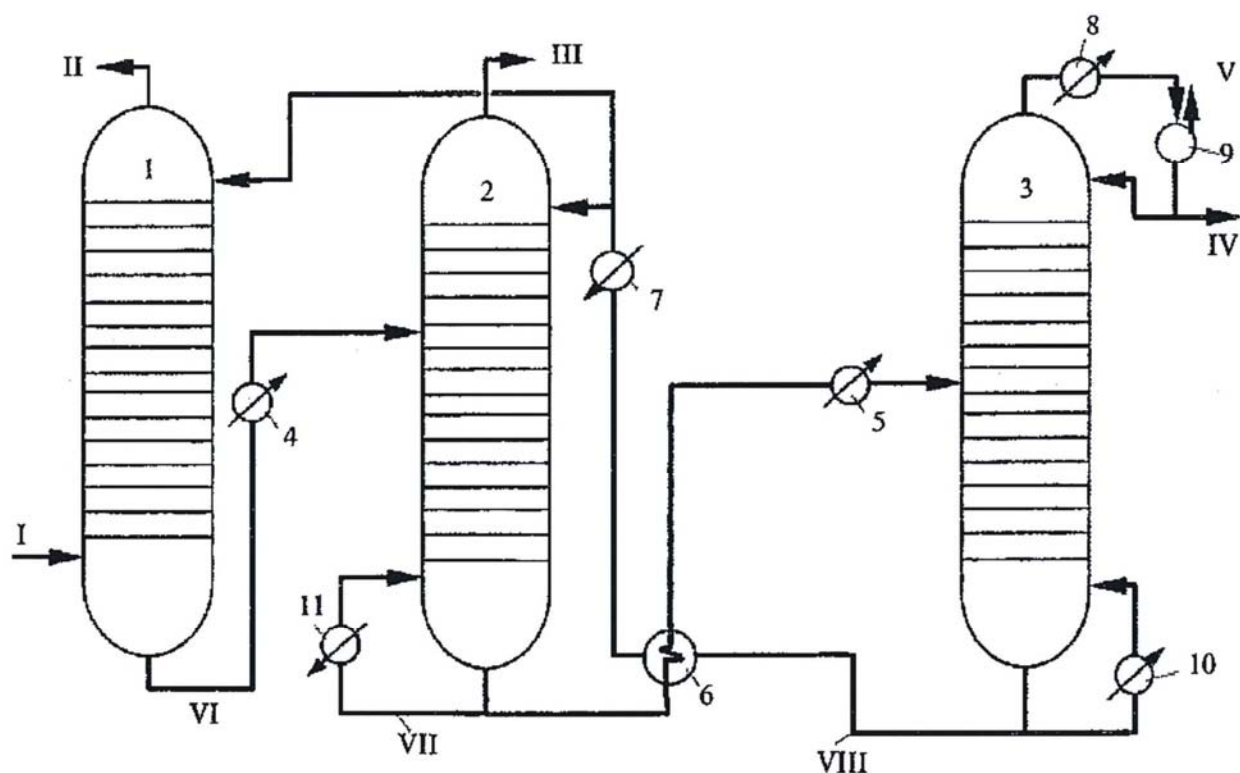


Рис. 6.7. Принципиальная технологическая схема установки отбензинивания с АОК:

1 – абсорбер; 2 – АОК; 3 – десорбер; 4, 5 – нагреватели; 6 – теплообменник; 7 – холодильник; 8 – конденсатор-холодильник; 9 – емкость орошения; 10, 11 – рибойлеры; I – сырьевой газ; II – отбензиненный газ; III – топливный газ (метан + этан); IV – широкая фракция извлеченных углеводородов (ШФЛУ); V – несконденсированные углеводороды; VI – насыщенный абсорбент; VII – частично регенерированный абсорбент; VIII – тощий (регенерированный) абсорбент

Для еще большего уменьшения потерь углеводородов C_{3+} с неконденсируемыми газами из емкости орошения десорбера была разработана схема с рециркуляцией несконденсированных газов в сырьевой газ установки, которую осуществляют при помощи компрессора.

Для уменьшения потерь легких фракций абсорбента с отбензиненным газом применяют двухступенчатую абсорбцию, когда в абсорбер подаются два абсорбента (легкий и тяжелый), при этом легкий абсорбент вводят в абсорбер ниже тяжелого (рис. 6.8).

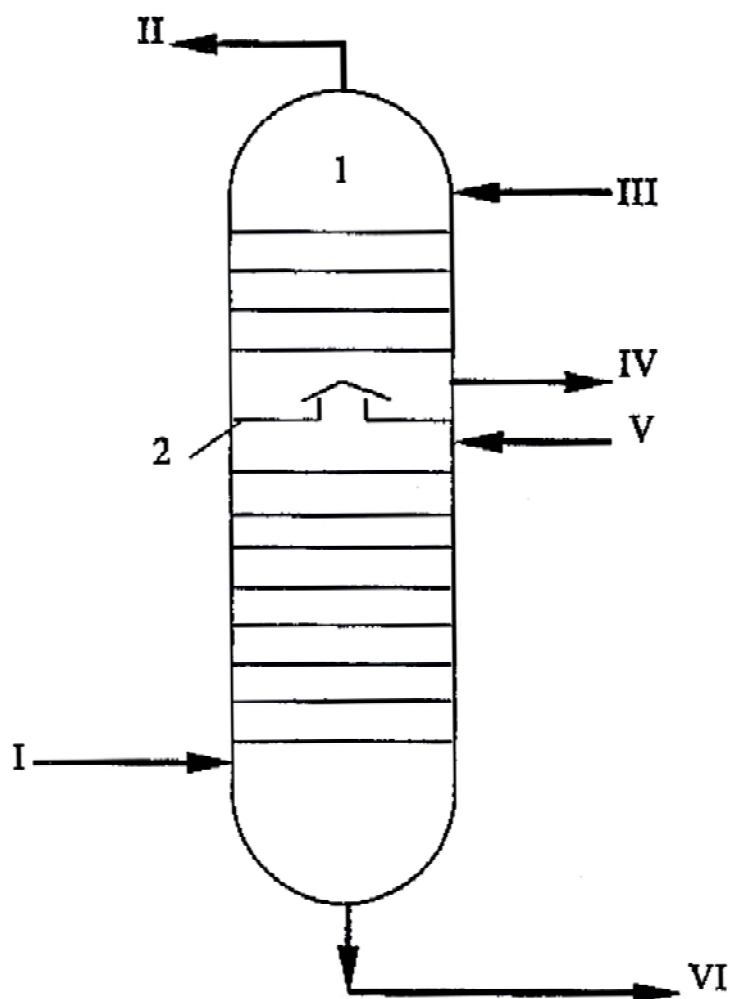


Рис. 6.8. Принципиальная схема двухступенчатого абсорбера:
 1 – абсорбер; 2 – полуглухая тарелка; I – сырьевой газ; II – отбензиненный газ;
 III, IV – тощий и насыщенный тяжелый абсорбент соответственно;
 V, VI – тощий и насыщенный легкий абсорбент соответственно

Как уже отмечалось выше, процесс абсорбции протекает с выделением тепла, которое зачастую приходится отводить из абсорбера при помощи циркуляционных орошений, охлаждаемых в холодильниках. Однако организация циркуляционных орошений в абсорбере обладает рядом недостатков, а именно: наличие полуглухих тарелок в абсорбере, сложность точного выбора места ввода охлажденного абсорбента, низкие коэффициенты теплопередачи в холодильниках циркуляционного орошения и др.

Анализ распределения температур по высоте абсорберов на различных установках показал, что интенсивность нагрева абсорбента наиболее высока в верхней и нижней частях аппарата, т. к. на верхних тарелках поглощается основное количество метана и этана, а на нижних – бутанов и пентанов. Эти исследования послужили основой для разработки технологической схемы абсорбции с предварительным отбензиниванием (извлечением бутанов и пентанов) сырьевого газа и насыщением метаном и этаном тощего абсорбента (рис. 6.9).

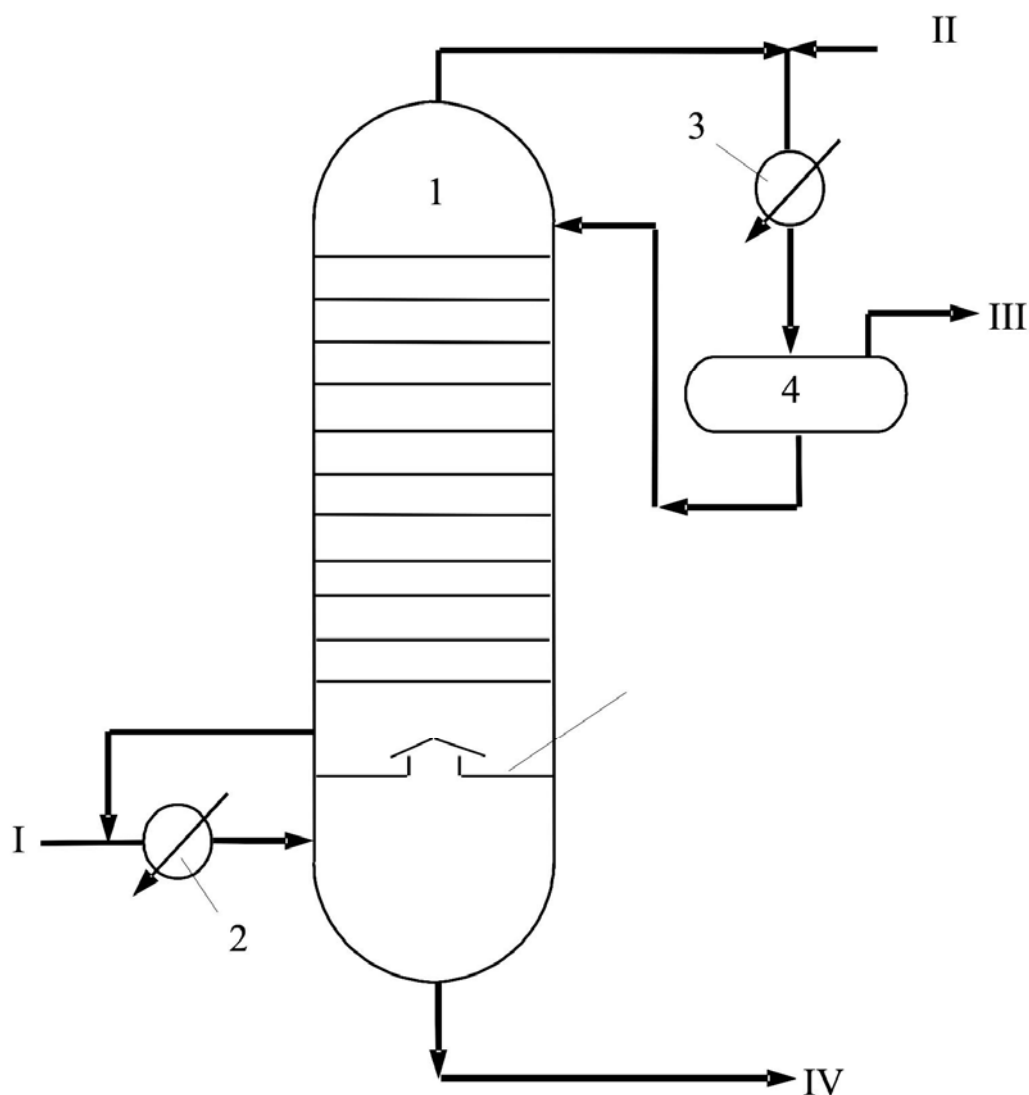


Рис. 6.9. Технологическая схема абсорбера с предварительным отбензиниванием газа и насыщением тощего абсорбента:

1 – абсорбер; 2, 3 – холодильники; 4 – емкость; 5 – полуглухая тарелка абсорбера;
 I – сырьевой газ; II – тощий абсорбент; III – отбензиненный газ; IV – насыщенный абсорбент

Согласно приведенной схеме (рис. 6.9) тепло абсорбции метана, этана, бутанов и пентанов отводится вне абсорбера, а в самом абсорбере в основном извлекается пропан.

6.4.4. Принципы расчета абсорберов и десорберов

Порядок расчета процесса абсорбции при заданном давлении процесса, составах, количестве и температурах исходного газа и тощего абсорбента, заданном извлечении целевого компонента φ_k и принятом числе теоретических тарелок N будет следующий [2]:

1. Принимается температура сухого (отбензиненного) газа, которая на 2–3 °С (абсорбция газов средней жирности) или на 4–8 °С (абсорбция жирных газов) превышает температуру тощего абсорбента, и определяется эффективная температура абсорбции $t_{\text{эф}}$ (°С) по формуле:

$$t_{\text{эф}} = \frac{t_1 + t_2}{2}, \quad (6.4)$$

где t_1, t_2 – температуры исходного и сухого газов соответственно, °С.

По эффективной температуре абсорбции $t_{\text{эф}}$ определяются константы фазового равновесия K_i всех компонентов газа (см. гл. 2).

2. По диаграмме Кремсера (см. рис. 6.5) по заданным коэффициенту извлечения целевого компонента φ_k и числу теоретических тарелок в абсорбере определяют фактор абсорбции целевого компонента A_k . Факторы абсорбции для всех других компонентов газа A_i рассчитывают по формуле:

$$A_i = A_k \frac{K_k}{K_i}. \quad (6.5)$$

3. По формуле (6.2) рассчитывают коэффициенты извлечения всех компонентов газа φ_i и определяют количество каждого компонента в сухом газе по формулам:

$$\begin{aligned} v_{1i} &= v_{Fi}(1 - \varphi_i); \\ V_1 &= \sum v_{1i}, \end{aligned} \quad (6.6)$$

где v_{1i}, v_{Fi} – содержание i -го компонента в сухом и исходном газах соответственно, моли/ч; V_1 – количество сухого газа, моли/ч.

4. Определяют расход тощего абсорбента L_0 (моли) по формуле:

$$L_0 = A_k \cdot K_k \cdot V_1. \quad (6.7)$$

5. Из уравнения материального баланса процесса определяют расход (L_N , моли/ч) и состав насыщенного абсорбента (l_{Ni} , моль/ч) по формулам:

$$\begin{aligned} L_N &= V_F + L_0 - V_1; \\ l_{Ni} &= v_{Fi} + l_{oi} - v_{1i}, \end{aligned} \quad (6.8)$$

где V_F – количество исходного газа, моли/ч; l_{oi} – содержание i -го компонента в тощем абсорбенте, моли/ч.

6. По формуле (6.1) определяют температуру нагрева насыщенного абсорбента.

7. Составляют уравнение теплового баланса абсорбера:

$$V_F Q_F + L_0 Q_{L_0} = V_1 Q_1 + L_N Q_{I_N}, \quad (6.9)$$

где V_F, L_0, V_1, L_N – количества исходного газа, тощего абсорбента, сухого газа и насыщенного абсорбента соответственно, моли/ч; $Q_F, Q_{L_0}, Q_1, Q_{I_N}$ – энтальпии этих же потоков соответственно, Дж/моль (см. гл. 2).

По уравнению теплового баланса определяют температуру сухого газа t_2 , значение которой сравнивается с первоначально принятой (см. п. 1). Если найденное значение температуры значительно отличается от первоначально принятой, необходимо повторить весь расчет, принимая новые значения температур сухого газа до достижения удовлетворительного их совпадения.

8. Определяют число практических (реальных) тарелок n_p в абсорбере по формуле:

$$n_p = \frac{N}{\eta}, \quad (6.10)$$

где η – к.п.д. тарелок ($\eta = 0,2-0,5$).

9. Определяют диаметр абсорбера D по формуле:

$$D = 5,339 \sqrt{\frac{V_F}{W_{\text{доп}}}}, \quad (6.11)$$

где V_F – производительность абсорбера по газу, моли/с; $W_{\text{доп}}$ – допустимая скорость движения газа в свободном сечении абсорбера, м/с ($W_{\text{доп}} = 0,2-0,5$ м/с).

Если рассчитанный диаметр абсорбера не совпадает с нормализованным значением (см. разд. 5.2.4), то принимают ближайший больший диаметр.

10. Определяют высоту абсорбера аналогично высоте абсорбера для осушки газа (см. разд. 5.2.4).

Порядок расчета процесса десорбции при заданных давлении процесса, составе, количестве и температуре насыщенного абсорбента и отпаривающего агента (например, водяного пара, подаваемого в куб десорбера вместо его рубойлерного обогрева), коэффициенте извлечения (отпарки) целевого компонента $\phi_k^{\text{Д}}$ и числе теоретических тарелок N будет следующий [2]:

1. Принимают, что температура отпаренного газа на несколько градусов ($2-5$ °С) выше температуры насыщенного абсорбента, и определяют эффективную температуру процесса десорбции $t_{\text{эф}}^{\text{Д}}$ (°С) по формуле:

$$t_{\text{эф}}^{\text{Д}} = \frac{t_3 + t_4}{2}, \quad (6.12)$$

где t_3, t_4 – температуры отпаривающего газа и отпаренных углеводородов соответственно, °С.

По эффективной температуре десорбции $t_{\text{эф}}^{\text{Д}}$ определяют константы фазового равновесия K_i всех компонентов насыщенного абсорбента (см. гл. 2).

2. По диаграмме Кремсера (рис. 6.5) по заданным коэффициенту извлечения (отпарки) целевого компонента φ_k^D и числу теоретических тарелок в десорбере N определяют фактор десорбции целевого компонента S_k . Факторы десорбции для всех других компонентов S_i рассчитывают по формуле:

$$S_i = S_k \frac{K_i}{K_k}. \quad (6.13)$$

3. Определяют количество каждого компонента в тощем абсорбенте и расход последнего по формуле:

$$l_{Li} = l_{Fi}(1 - \varphi_i^D);$$

$$L_1 = \sum l_{Li}, \quad (6.14)$$

где l_{Li} , l_{Fi} – содержание i -го компонента в тощем и насыщенном абсорбенте соответственно, моли/ч; L_1 – количество регенерированного (тощего) абсорбента, моли/ч.

4. Определяют расход газа, поднимающегося с нижней тарелки десорбера, по формуле:

$$V_1 = S_k \cdot K_k \cdot L_1. \quad (6.15)$$

5. Определяют температуру, до которой охлаждается уходящий из куба десорбера абсорбент, по формулам:

$$\Delta t = \frac{\sum \varphi_i^D F_i C_i - \Delta H_{\text{тепл}}}{L_F \cdot C_F}, \text{ } ^\circ\text{C}, \quad (6.16)$$

где C_i , C_F – теплоемкости i -го компонента отпаренного газа и насыщенного абсорбента соответственно, кДж/(кг·град); $\Delta H_{\text{тепл}}$ – тепло, подводимое в куб десорбера, кДж/ч;

$$t_{L1} = t_{LF} - \Delta t. \quad (6.17)$$

6. Определяют потребный расход отпаривающего газа по формуле:

$$V_0 = V_1 \left(1 - \frac{P_{V_1}}{P}\right), \text{ моль/ч}, \quad (6.18)$$

где P_{V_1} – давление насыщенных паров отпаренных фракций внизу десорбера, МПа; P – давление в кубе десорбера, МПа.

7. Определяют общий расход отпаренных фракций (моль/ч) по уравнению материального баланса:

$$V_N = L_F + V_0 - L_1. \quad (6.19)$$

8. Из уравнения теплового баланса определяют температуру отпаренных углеводородов вверху десорбера, которая сравнивается с принятой ранее температурой (п. 1). Если их значения значительно расходятся, то принимается новое значение t_4 и расчет повторяется вплоть до удовлетворительного совпадения этих температур.

Далее рассчитывают диаметр и высоту десорбера аналогично вышеприведенному порядку расчета диаметра и высоты абсорбера.

6.5. Краткие сведения о технологии адсорбционного отбензинивания газов

При разработке газоконденсатных месторождений возникла необходимость отбензинивания больших потоков газа с малым содержанием извлекаемых углеводородов ($1\text{--}20\text{ г/м}^3$). Для отбензинивания таких газов применяется адсорбционный процесс, к настоящему времени модифицированный в короткоцикловую адсорбцию (КЦА), при осуществлении которой одновременно с углеводородами извлекается и вода.

Технологическая схема процесса КЦА принципиально не отличается от технологической схемы процесса адсорбционной осушки газа (см. разд. 5.3).

При использовании процесса КЦА необходимо соблюдать следующие условия [11]:

- скорость потока газа должна быть такой же, как при осушке газа адсорбентами (не менее $0,15\text{--}0,30\text{ м/с}$). Это позволяет увеличить срок службы адсорбента;

- время цикла адсорбции при извлечении из газа C_{5+} должно быть не менее 15 мин, а углеводородов C_{3+} – от 15 до 60 мин. Продолжительность цикла адсорбции при извлечении определенного компонента должна быть равна времени работы слоя до проскока этого компонента;

- высота слоя адсорбента должна быть не менее 4,5 м;

- температура регенерации должна быть не менее $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Если в газе содержатся углеводороды C_{5+} , то ее желательно повысить до $260\text{--}315\text{ }^{\circ}\text{C}$;

- при проектировании установки КЦА (стадия десорбции) желательно использование искусственного холода вместо обычного воздушного охлаждения для лучшей конденсации извлеченных углеводородов при регенерации адсорбента.

В качестве адсорбентов для извлечения углеводородов используют активированный уголь, силикагель и молекулярные сита-цеолиты. Активированный уголь в отличие от других адсорбентов не извлекает воду. Тип при-

меняемых цеолитов – NaX, CaX и др. Иногда адсорбционный слой может состоять из нескольких адсорбентов.

Стадия адсорбции протекает при температурах 30–70 °С и при давлении перерабатываемого газа.

Стадия десорбции и охлаждения адсорбента может осуществляться по технологической схеме с замкнутым циклом газа регенерации, который после охлаждения и выделения из него углеводородов C_{3+} вновь возвращают на стадию десорбции.

В ряде случаев на установках КЦА применяют открытый цикл, когда газ регенерации отбирается из потока сырьевого газа, используется для охлаждения адсорбента, нагревается, проходит адсорбер, находящийся в стадии десорбции, и охлаждается, в результате чего из него конденсируются углеводороды C_{3+} (из-за их большего содержания в газе после десорбера по сравнению с исходным газом). Газ после выделения углеводородов C_{3+} возвращают в поток сырьевого газа. В этом случае замкнутого контура циркуляции газа регенерации нет.

Количество газа регенерации должно быть минимально необходимым, чтобы концентрация в нем извлекаемых (конденсирующихся) углеводородов была максимальной для более эффективного проведения стадии конденсации.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие процессы применяются для отбензинивания природного газа? Дайте их классификацию.
2. Дайте определение процессу низкотемпературной сепарации и охарактеризуйте влияние основных параметров (температуры, давления и состава исходного газа) на эффективность этого процесса.
3. Дайте определение процессу низкотемпературной конденсации и охарактеризуйте влияние основных параметров (температуры и давления) на эффективность этого процесса.
4. В чем заключается назначение ректификационных колонн для деметанизации и деэтанизации на установках низкотемпературной конденсации?
5. В чем заключается особенность процесса низкотемпературной ректификации перед процессом низкотемпературной конденсации?
6. Что является движущей силой в процессе абсорбционного отбензинивания природного газа?
7. Что называется коэффициентом извлечения компонента из природного газа при его абсорбционном отбензинивании? Дайте определение.

8. Каким требованиям должны отвечать абсорбенты для извлечения тяжелых углеводородов из природного газа?

9. Охарактеризуйте влияние основных факторов (температуры, давления, кратности подачи (циркуляции) и физико-химических характеристик абсорбента, количества теоретических тарелок, скорости газа, удельного расхода отпаривающего агента) на показатели процессов абсорбции и десорбции.

10. Объясните назначение абсорбционно-отпарной колонны при абсорбционном отбензинивании природного газа.

11. С какой целью применяется технологическая схема абсорбции с предварительным отбензиниванием (извлечением бутанов и пентанов) сырьевого газа и насыщением метаном и этаном тощего абсорбента?

12. Назовите цель технологических расчетов абсорбера и десорбера на установках абсорбционного отбензинивания природных газов.

13. В каком случае применяется процесс адсорбционного отбензинивания природного газа?

ГЛАВА 7

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ГАЗОВОЙ СЕРЫ

Одним из основных технологических блоков ГПЗ являются установки производства газовой серы, сырьем для которых служат кислые газы, выделенные из сероводородсодержащих газов.

Сера относится к числу широко распространенных в природе элементов. В земной коре она составляет по массе 0,05 % и в природе встречается в виде самородной серы, сульфидных и сульфатных минералов, сложных сероорганических соединений в нефти, сероводорода и меркаптанов в природном и попутном газе и др.

Особенность элементной серы – сильно выраженная способность образовывать многочисленные аллотропные формы, различающиеся как числом атомов серы в ее молекуле (молекулярная характеристика аллотропа), так и взаимным расположением атомов и молекул серы в твердом состоянии (надмолекулярная характеристика аллотропа). Молекулы парообразной серы могут содержать от 1 до 12 атомов S; при содержании в молекуле более 2 атомов серы последние легко образуют кольца. В жидком состоянии молекулы серы представляют собой циклические и короткие неразветвленные цепи, в твердом состоянии могут быть полимерными молекулами с числом атомов серы до 10^6 . В настоящее время известно по крайней мере 12 твердых аллотропных форм серы, включая ромбическую, моноклинную, полимерную и др. Физико-химические свойства серы, особенно в твердом и жидком состоянии, сильно зависят от условий ее предварительной обработки.

Элементная сера растворяется во многих органических растворителях: аммиаке (NH_3), бензоле (C_6H_6), гексане (C_6H_{14}), пиридине ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), сероуглероде (CS_2), феноле ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), четыреххлористом углероде (CCl_4) и др..

Сера может вступать во взаимодействие со многими органическими веществами, щелочами, аммиаком.

В настоящее время основным потребителем серы является сернокислотная промышленность, использующая более 90 % серы от общего баланса [7, 24]. Более половины получаемой серной кислоты используют для получения минеральных удобрений, в основном фосфатных. Кроме того, сера может непосредственно вноситься в почву в качестве минерального удобрения. Серу также используют в качестве фунгицида для борьбы с вредителями хлопчатника, картофеля, винограда и других растений. Серу добавляют в корма овец для ускорения роста животных и улучшения качества шерсти. В медицине серу используют для приготовления мазей от кожных заболеваний, в виде серных

ванн для лечения ревматизма. В качестве пластификатора серу применяют в производстве пластмасс, облицовочных плиток и труб. Значительное количество серы используют в качестве агента вулканизации каучуков в шинной и резинотехнической отраслях промышленности, в производстве пиротехнических средств и спичек.

Относительно новой областью применения серы является изготовление серобетонов, строительных конструкций, дорожных покрытий, при этом цемент частично или полностью заменяют серой. Развивается направление получения блоков из пеносеры, используемых в качестве теплоизоляции.

Производство элементной технической серы в 2000 г. составило в мире 41,869 млн т, в 2005 г. – 47,283 млн т, в 2007 г. – 48,143 млн т. Ежегодный рост мирового производства серы составляет в среднем 1 млн т в год. Такая стабильность объясняется разведкой и разработкой высокосернистых месторождений, доля которых будет возрастать, и к 2010 г. мировое производство серы может достигнуть 78 млн т. Основными странами-производителями серы являются США (9,6 %), бывший СССР (6,7 %), Казахстан (6 %), Польша (4,9 %), Мексика (2,1 %), Саудовская Аравия (1,4 %), Германия (1,3 %), Япония (1,0 %), Франция (1,0 %) и Иран (0,9 %).

Основное количество серы в России производится на Астраханском ГПЗ (около 80 %) и на Оренбургском ГПЗ (около 17 %). Небольшое количество серы, не превышающее 1,6 %, производится в Сибирском Федеральном округе.

Требования к качеству производимой на ГПЗ газовой серы изложены выше (см. гл. 1).

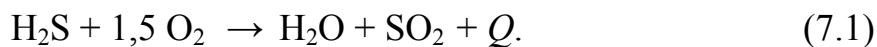
Газовую серу выпускают в нескольких видах: комовом, жидком, формованном (чешуированная, гранулированная, молотая сера). Кроме того, производят коллоидную серу для сельского хозяйства и медицины), полимерную серу для шинной и резинотехнической промышленности и специальную серу. К специальной сере относят высокочистую серу, которая находит применение в электронной технике, для синтеза кристаллических сульфидов кадмия, галлия, используемых для изготовления оптических приборов, люминофоров. Суммарное содержание примесей в высокочистой сере не превышает 10^{-4} – 10^{-5} %.

Другим видом специальной серы является медицинская сера, используемая в производстве фармацевтических и косметических препаратов.

7.1. Химизм получения элементной серы

Получение элементной серы из кислых газов основано на окислении сероводорода. В качестве источника кислорода в систему как правило подается воздух.

До настоящего времени механизм превращения H_2S в элементарную серу полностью не определен. Наиболее общепринятым считается двухстадийное окисление сероводорода в серу. В первой стадии кислый газ смешивается с воздухом, при этом часть сероводорода окисляется в SO_2 по реакции

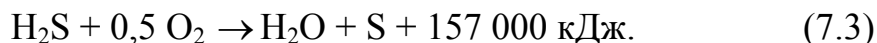


Во второй стадии диоксид серы окисляется до элементарной серы:



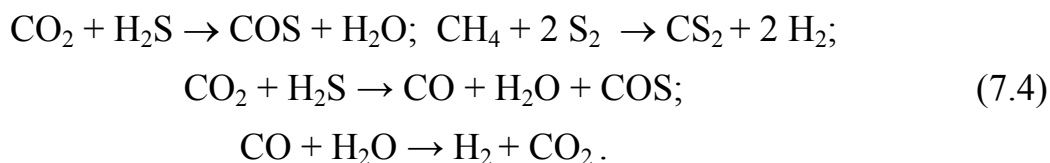
где n – число атомов серы в молекуле, $n = 2-8$; Q – теплота реакции.

Одновременно в процессе протекает также реакция прямого окисления сероводорода в серу:



Эти реакции в литературе именуются реакциями Клауса, по имени отечественного ученого, предложившего их механизм.

Основная часть тепла, получаемого по реакции Клауса на промышленных установках, рекуперируется, за счет чего производится водяной пар. При взаимодействии H_2S с кислородом протекают также следующие побочные реакции:



Установки получения серы, основанные на реализации реакций Клауса, принято называть установками Клауса. В общем случае установки Клауса включают в себя термическую и каталитические ступени.

7.2. Влияние основных параметров на процесс получения серы методом Клауса

В термической ступени сероводород сгорает в присутствии воздуха. При этом преимущественно образуются элементарная сера и диоксид серы. Температура горения зависит прежде всего от концентрации H_2S в кислом газе и составляет 900–1 200 °С. Эта температура зависит также от соотношения «воздух : кислый газ», которое поддерживается как правило на уровне 1,7–1,9. Степень конверсии H_2S в элементарную серу в термической ступени должна быть как можно выше, т. е. ближе к термодинамическому уровню.

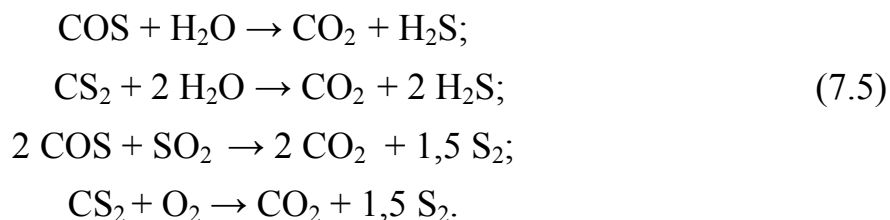
При пониженных значениях степени конверсии на термической ступени при сохранении общего значения этого параметра в целом по установке увеличивается нагрузка на каталитические ступени.

Одним из основных факторов, оказывающих влияние на эффективность работы термической ступени, является продолжительность пребывания в ней газа – ее увеличение приводит к повышению степени конверсии.

Степень конверсии сероводорода в серу зависит также от температуры в реакторе: чем выше температура, тем выше степень конверсии сероводорода. Практическая степень превращения сероводорода в серу в печи (на термической ступени) составляет не более 60–65 % [4].

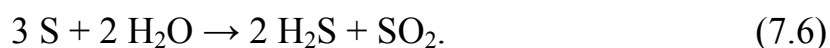
На каталитической ступени основным параметром, влияющим на степень конверсии сероводорода, является соотношение расходов воздуха и кислого газа на выходе из реакционной печи: оно должно обеспечивать объемное соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ на входе газа в конвертор, равное 2 : 1. Любое отклонение от данного соотношения влечет за собой снижение выхода элементарной серы. Кроме этого фактора, на каталитической ступени большое значение имеют длительность поддержания высокой температуры продуктов сгорания, температура газа на входе в каталитическую ступень, объемная скорость газа в конверторе и т. д.

Чем ниже средняя температура процесса в конверторах, тем больше выход серы, однако на практике эта температура должна быть несколько выше точки конденсации серы. Это, безусловно, снижает выход серы, но обеспечивает превращение CS_2 и COS в сероводород, который в дальнейшем окисляется до серы:



С уменьшением объемной скорости газа (увеличением времени контакта) выход серы возрастает.

В системе установки присутствуют водяные пары, которые образуются при протекании основных реакций Клауса. Водяные пары приводят к обратной реакции, снижающей выход серы:



Удаление водяных паров путем их конденсации позволило бы повысить степень конверсии сероводорода в серу, но эта конденсация приведет к затвердеванию серы на поверхности катализатора, что вызовет еще более сложные проблемы.

Наличие углеводородов в кислом газе также приводит к снижению конверсии, образованию сажи и увеличению расхода воздуха.

7.3. Катализаторы процесса Клауса

Для катализаторной ступени процесса Клауса используются катализаторы, в качестве которых широко применяются бокситы.

Природные бокситы в основном состоят из гидроксидов алюминия и оксидов железа. Они содержат также кремнезем (SiO_2), оксиды титана (TiO_2), кальция (CaO), магния (MgO), марганца (MnO), фосфора (P_2O_5) и другие соединения.

Широкое использование бокситов в качестве катализатора было обусловлено прежде всего их дешевизной. Однако из-за таких недостатков, как непостоянство состава, недостаточно развитая поверхность и недостаточная устойчивость против дезактивации на установках Клауса, со временем бокситы были заменены другими катализаторами, например активированным оксидом алюминия. Этот катализатор имеет большое число макропор, что обеспечивает его повышенную реакционную способность. Катализаторы иногда содержат также ряд других соединений, специально добавляемых для повышения их активности.

В табл. 7.1 приведены основные характеристики катализаторов процесса Клауса французской фирмы «Рон-Пуленк» [24].

Таблица 7.1

Характеристика катализаторов процесса Клауса фирмы «Рон-Пуленк»

Показатель	Марка катализатора					
	CR4-6	CRS-21	CRS-32	CRS-31	DR	AM-4-6*
Размер частиц, мм	4–6	4–6	4–6	4**	5–10	4–6
Содержание Al_2O_3 , %	> 95	> 90	> 90		> 95	> 90
Содержание TiO_2 , %				> 85		
Содержание Na_2O , %	> 0,1	–	–	–	< 0,5	< 0,5
Потери при прокалке, %	< 4	< 3	< 3	< 4	< 4	–
Насыпная масса, г/см ³	0,67	0,72	0,72	0,9	0,75	0,75
Удельная поверхность, м ² /г	260	240	240	120	350	250
Прочность на раздавливание, средняя величина, кг	15	14	14	9	15	14
Номер реактора для загрузки	1, 2, 3	1	2, 3	1, 2	1, 2, 3	2, 3
Степень гидролиза COS и CS_2 , %	Средняя	90	–	96–100	95	–
Устойчивость к сульфатации	Средняя	Средняя	Высокая	Высокая	Средняя	Высокая

*Применяется для поглощения кислорода, используется в качестве верхнего слоя (1/3 объема).

**Цилиндры, остальные – шарики.

Активность катализаторов снижается в результате изменения их структуры, отложения на их поверхностях различных примесей (кокса, солей), сульфатирования оксида алюминия и т. д. Вследствие этого периодически (один раз за 3–4 года) производится полная замена катализатора.

7.4. Технологическая схема и режим процесса Клауса

Технологическая схема процесса Клауса оформляется таким образом, чтобы она включала термическую ступень и несколько последовательно включенных каталитических конверторов. После каждой ступени реакционные газы охлаждают до температуры конденсации серы, отделяют серу, а газы после необходимого подогрева направляют на следующую ступень.

В табл. 7.2 приведены границы применения той или иной технологической схемы (модификации) процесса Клауса.

В тех случаях, когда объемная доля сероводорода в кислых газах ниже 5 % об., используют схему без термической ступени. Окисление сероводорода осуществляют кислородом воздуха на катализаторе (обычно один-два конвертора).

Таблица 7.2

Ориентировочные границы применимости той или иной модификации процесса Клауса

Объемная доля H_2S в кислом газе, %	Модификация процесса Клауса
50–100 (рис. 7.1, а)	Прямоточная
20–50 (рис. 7.1, б)	Разветвленный поток (1/3–2/3)
10–20	Разветвленный поток с предварительным подогревом газа, воздуха или применением воздуха, обогащенного кислородом
< 10 (рис. 7.1, в)	Рециркуляция серы в виде диоксида серы
< 5	Окисление H_2S кислородом на катализаторе

В зависимости от содержания сероводорода в исходном кислом газе технологические схемы процесса Клауса могут быть прямоточными и разветвленными (рис. 7.1).

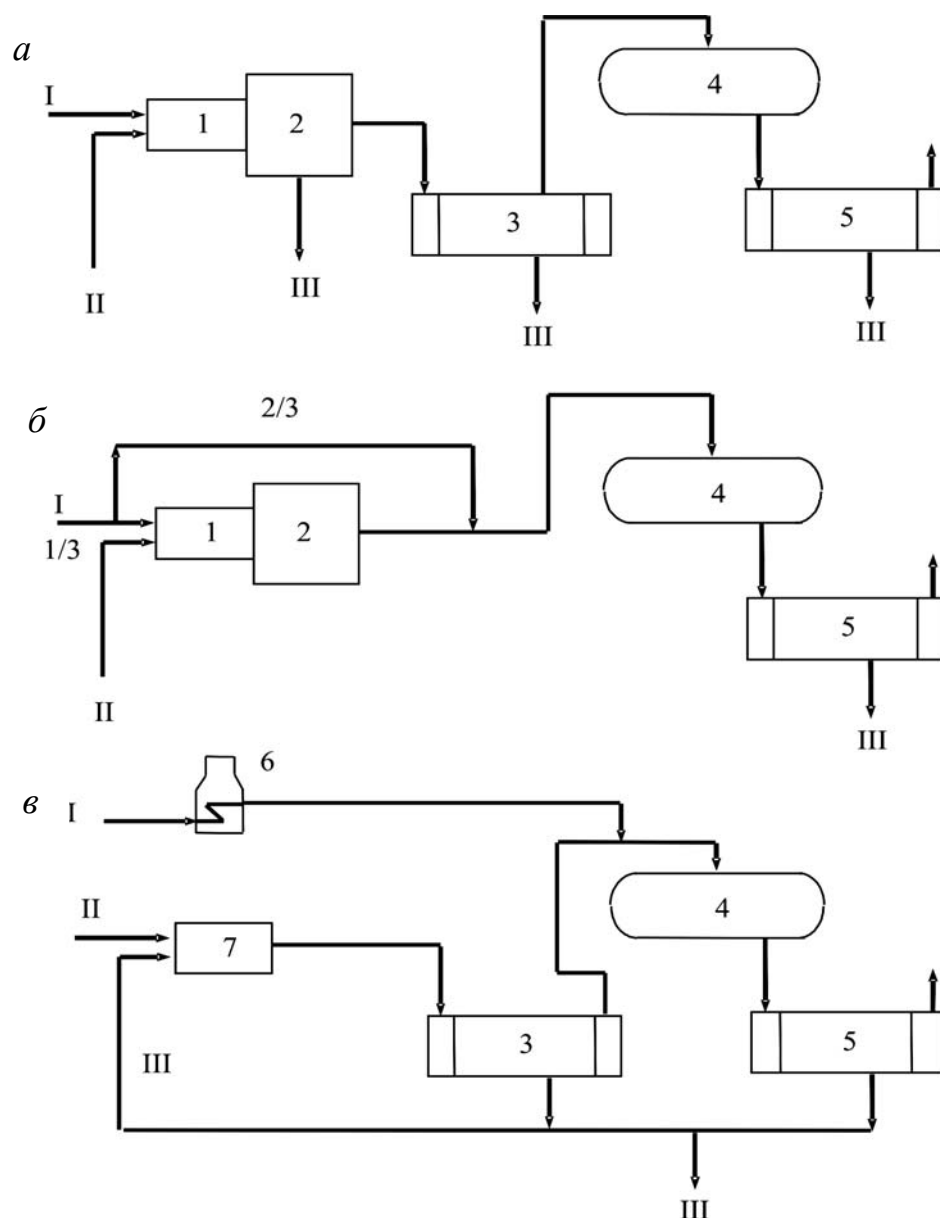


Рис. 7.1. Технологические схемы процесса Клауса в зависимости от содержания сероводорода в кислом газе:

а – прямоточная схема; *б* – схема с разветвленным потоком 1/3–2/3; *в* – схема с рециркуляцией серы; I – кислый газ; II – воздух; III – сера; 1 – печь-реактор; 2 – теплообменник; 3, 5 – конденсатор серы; 4 – конвертор; 6 – подогреватель газа; 7 – печь для сжигания серы в двуоксид серы

Разнообразие модификаций процесса Клауса обусловлено необходимостью поддержания в реакционной печи температуры выше минимальной (930 °C), т. к. ниже этой температуры пламя нестабильно, в продуктах реакции появляется кислород, что указывает на низкую скорость протекания реакции. Для газов, содержащих 50 % об. сероводорода и более, необходимая температура в реакционной печи достигается по прямоточной схеме в отличие от газов с низкой концентрацией сероводорода, для которых применяется разветвленная схема. Это связано с тем, что значительная часть теплоты расходуется в первую очередь на нагрев разбавителей – двуоксида углерода

и азота. По разветвленной схеме через термическую ступень пропускают 1/3 сероводорода, а 2/3 направляют непосредственно на каталитическую ступень. Таким образом поддерживают соотношение $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$, равное 2 : 1, что требуется по реакциям Клауса.

Принципиальная технологическая схема промышленной установки Клауса с разветвленным потоком сероводорода и двумя конверторами приведена на рис. 7.2. Теплота, выделяющаяся при реакции в печи 3, используется для генерации водяного пара высокого давления III, а при конденсации паров серы – для генерации водяного пара низкого давления IX.

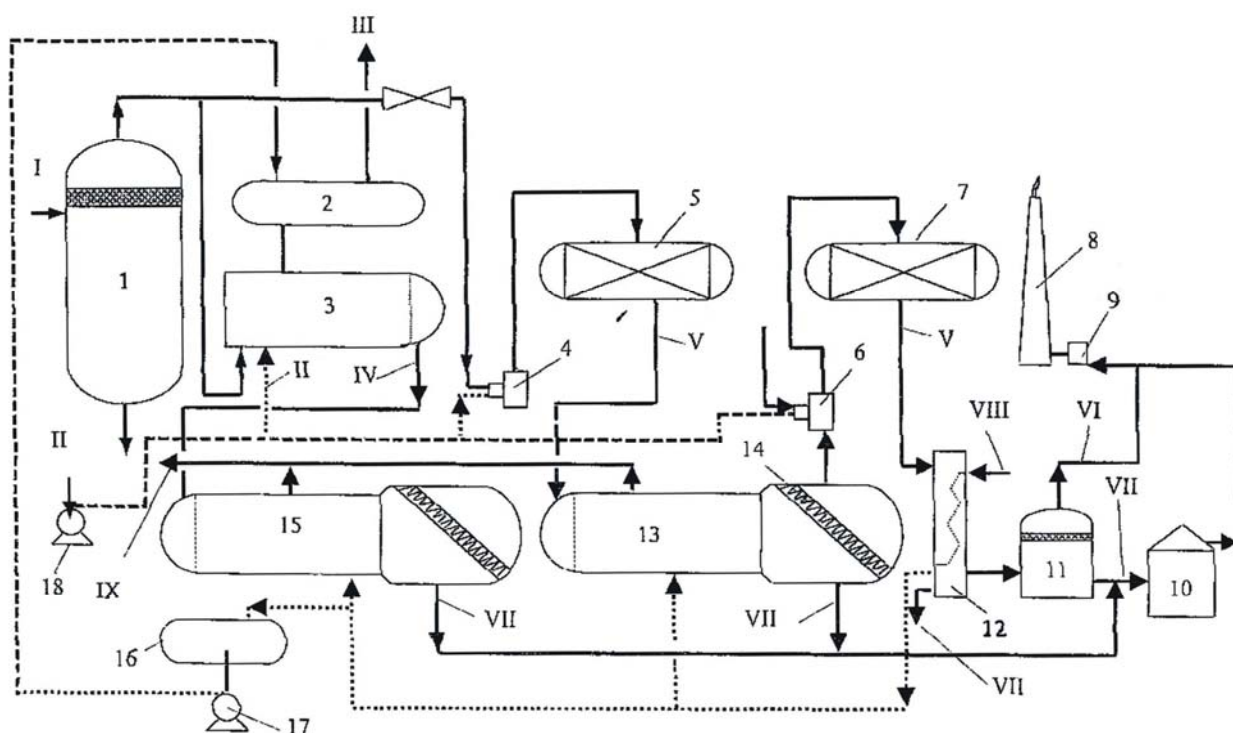


Рис. 7.2. Принципиальная технологическая схема установки Клауса с двумя конверторами:

I – кислый газ; II – воздух; III – пар высокого давления; IV, V – продукты реакций; VI – остаточные газы; VII – жидкая сера; VIII – вода для питания котла и охлаждения газов в конденсаторах; IX – пар низкого давления; 1, 11 – сепаратор; 2 – барабан парового котла; 3 – реакционная печь; 4, 6 – печь для нагрева кислых газов; 5, 7 – конверторы; 8 – дымовая труба; 9 – печь дожигания очищенных газов; 10 – серная яма; 12, 13, 15 – конденсаторы серы; 14 – сетка-коагулятор; 16 – емкость горячей воды; 17 – насос; 18 – воздуходувка

В табл. 7.3 приведены основные параметры технологического режима работы установки Клауса согласно схеме (рис. 7.2).

**Основные параметры технологического режима и показатели работы
установки Клауса**

Наименование	Показатель
Температура в печи-реакторе, °С: – горения – газов на выходе	1 026 290
Температура газов в конденсаторе № 1, °С: – на входе – на выходе	290 194
Температура газов в первом конверторе, °С: – на входе – на выходе	260 350
Температура газов в конденсаторе № 2, °С: – на входе – на выходе	350 210
Температура газов во втором конверторе, °С: – на входе – на выходе	210 240
Температура газов в конденсаторе № 3, °С: – на входе – на выходе	240 132
Давление в системе, МПа	0,02–0,03
Молярная доля H ₂ S, %: – в исходном кислом газе – в газах после второго конвертора	59,4 0,9
Молярная доля серы в отходящих газах, %	0,068
Извлечение серы в процессе, %	96

Следует отметить, что температура серы, выходящей из конденсаторов 12, 13, 15 (рис. 7.2), составляет 130–150 °С, хотя сера и конденсируется при 188 °С. Это связано с тем, что в интервале температур от 188 до 160 °С образуются молекулы серы с длинной цепью и высокой вязкостью, поэтому спуск серы из конденсаторов оказывается невозможным. При температуре 150 °С и ниже жидкая сера, температура плавления которой в зависимости от формы составляет 106,8–119,3 °С, обладает значительно меньшей вязкостью.

7.5. Краткие сведения о доочистке отходящего газа установок Клауса

Экологические требования диктуют необходимость доочистки отходящих газов Клауса. По схеме, приведенной на рис. 7.2, остаточные газы процесса Клауса, поступающие в печь дожига 9, обычно содержат (в зависимости от эффективности работы и качества исходного газа) 1–2 % сероводорода, до 1 % диоксида серы, до 0,4 % серооксида углерода, до 0,3 % сероуглерода, 1–8 г/м³ капельной и паровой серы, по 1,0–1,5 % водорода и оксида углерода, до 15 % углекислоты, около 30 % водяных паров и азот. Температура газов – около 150 °С, давление – не более 0,02–0,03 МПа [24].

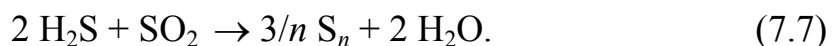
Все процессы доочистки в зависимости от заложенного в них принципа можно разделить на две основные группы:

1. Процессы, основанные на реакции Клауса, являющиеся дополнением к основным установкам и обеспечивающие общую степень извлечения серы до 99,0–99,7 %.

2. Процессы, основанные на превращении всех сернистых компонентов в один (SO₂ или H₂S) и обеспечивающие общую степень извлечения серы до 99,9 % и выше.

7.5.1. Процессы доочистки, основанные на реакции Клауса

Процессы доочистки, основанные на реакции Клауса, – это наиболее распространенные процессы очистки отходящих газов. Они основаны на каталитической реакции Клауса оставшихся в хвостовых газах сероводорода и диоксида серы:



Реакция осуществляется при более низких температурах, чем на установке Клауса (130–150 °С), что способствует более полному ее протеканию, в слое твердого катализатора (процессы «Сульфрин», СВА, MCRC) или в жидкой среде, содержащей катализатор (процесс ФИН, Клаусполь 1500). Эти процессы имеют сравнительно простую технологическую схему и достаточно широко распространены, хотя и не обладают такой эффективностью, как процессы второй группы.

Из процессов с применением твердого катализатора широко эксплуатируется процесс «Сульфрин», разработанный фирмами «Эльф Акитен» (Франция) и «Лурги» (ФРГ). В этом процессе реакция Клауса протекает на твердом катализаторе (оксиде алюминия) при 125–150 °С. При такой низкой

рабочей температуре термодинамическое равновесие благоприятнее, чем при обычных условиях процесса Клауса. Полученная сера остается адсорбированной на катализаторе в жидком виде, тем самым смещая равновесие реакции к полной конверсии H_2S и SO_2 в серу.

Принципиальная технологическая схема процесса «Сульфрин» приведена на рис. 7.3. Установка состоит из двух-трех реакторов по типу адсорбционной схемы.

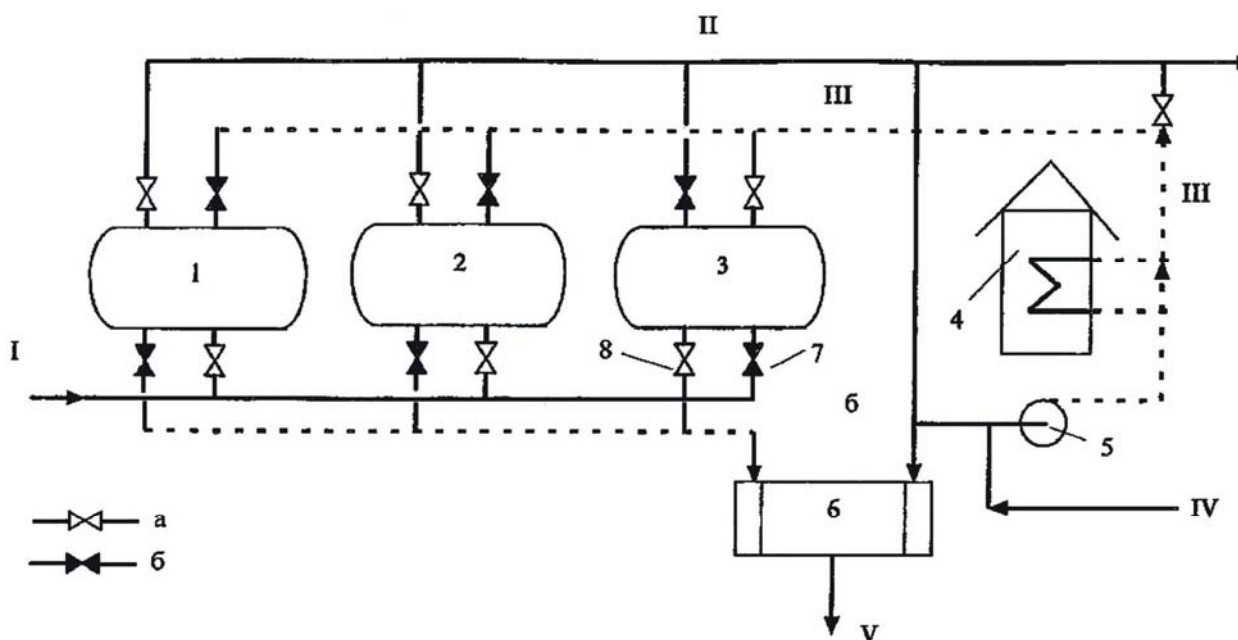


Рис. 7.3. Принципиальная схема процесса «Сульфрин»:

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

После прохождения через слой катализатора отходящий газ сжигается. Катализатор, насыщенный адсорбированной серой, периодически регенерируется горячим газом в замкнутом цикле. Для конденсации серы регенерационный газ охлаждается и воздуходувкой возвращается в цикл регенерации.

После этого процесса концентрация H_2S и SO_2 в отходящем газе составляет 0,20–0,25 %. Для ее снижения до 0,02–0,05 % ведутся разработки новых катализаторов.

Процесс «Клаусполь 1500», разработанный Французским институтом нефти, основан на обработке отходящих газов рециркулирующим потоком полиэтиленгликоля (ПЭГ-400), содержащим растворенный катализатор (бензоат калия или натрия), в насадочной колонне при температуре выше точки плавления серы — 125–130 °С. Образующаяся в процессе сера

в расплавленном виде отделяется от растворителя. Процесс требует поддержания в обрабатываемом газе соотношения $\text{H}_2\text{S} : \text{SO}_2$ равным 2 : 1; COS и CS_2 остаются непревращенными.

Степень превращения сероводорода и диоксида серы достигает 80 %, что соответствует суммарной глубине извлечения серы до 98,5 %. Содержание SO_2 в газах после дожига составляет 0,15 %.

7.5.2. Процессы, основанные на превращении сернистых соединений в один компонент

Процессы, основанные на превращении сернистых соединений в один компонент, разделяются на окислительные и восстановительные.

В основе окислительных методов очистки отходящих газов Клауса лежит дожиг сернистых соединений до диоксида серы и его последующее извлечение и превращение в серу или другой химический продукт. Из этих процессов достаточно широкое распространение в мировой практике получил процесс «Уэллман-Лорд» (фирма «Уэллман-Лорд», США).

Сущность процесса заключается в дожиге сернистых соединений до диоксида серы с последующим его поглощением раствором сульфита натрия. Образовавшийся бисульфит затем регенерируется. После отделения воды в конденсаторе концентрированный сернистый ангидрид рециркулируют на установку Клауса. Суммарная степень извлечения серы достигает 99,9–99,95 %.

Восстановительные процессы основаны на каталитическом восстановлении всех сернистых соединений в сероводород и отличаются главным образом способами его извлечения и последующей переработки.

Из процессов этого типа наибольшее распространение получил процесс *SCOT* (начальные буквы *Shell Claus Offgas Treating*), разработанный фирмой *Shell Development* (Нидерланды) (рис. 7.4). Отходящие газы установки Клауса смешиваются с продуктами неполного сгорания метана ($\text{H}_2 + \text{CO}$) и с температурой 300 °С поступают в реактор гидрирования, заполненный алюмокобальтмолибденовым катализатором. Продукты гидрирования охлаждаются в котле-утилизаторе, затем – в колонне «Квенч», где одновременно отделяется конденсационная вода. Далее в абсорбционной секции из газов методом селективной абсорбции извлекается H_2S , который рециркулируют на установку Клауса.

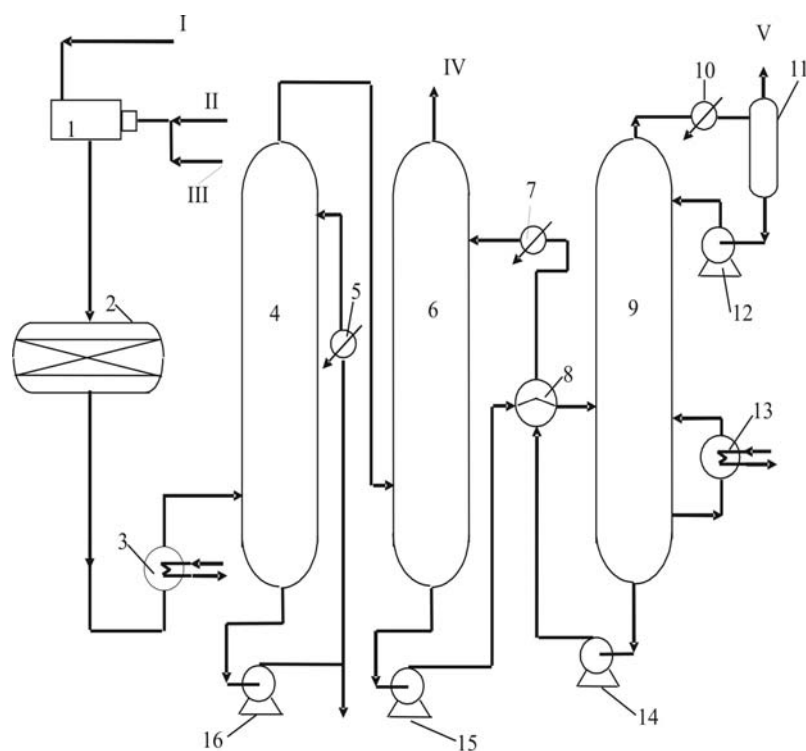


Рис. 7.4. Принципиальная схема процесса SCOT:

I – газы на доочистку; II – воздух; III – топливный газ; IV – очищенный газ; V – H_2S на установку Клауса; VI – конденсационная вода; 1 – генератор восстановительного газа с камерой смешения; 2 – реактор гидрирования; 3 – котел-утилизатор; 4 – колонна «Квенч»; 5, 7, 10 – холодильники; 6 – абсорбер; 8 – рекуперативный теплообменник; 9 – десорбер; 11 – сепаратор; 12, 14–16 – насосы; 13 – паровой кипятыльник

В очищенном газе IV (рис. 7.4) остается 0,001–0,050 % сероводорода, что соответствует суммарной степени извлечения H_2S 99,8–99,9 %. В качестве абсорбента используют диизопропаноламин, метилдиэтанолламин и другие амины.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите области применения элементной серы.
2. Опишите химизм процесса окисления сероводорода (химизм процесса Клауса).
3. Опишите влияние основных параметров (температуры, давления, соотношения «воздух – кислый газ», наличия углеводородов в кислом газе и др.) на показатели процесса Клауса.
4. Какие катализаторы применяются в процессе Клауса? Кратко охарактеризуйте их.
5. В каких случаях применяются прямая и разветвленная технологические схемы процесса Клауса?
6. Опишите технологические параметры термической и каталитической ступеней процесса Клауса.
7. Какие две группы процессов для доочистки отходящих газов производства серы применяются в промышленности? Дайте им краткую характеристику.

ГЛАВА 8

ПЕРЕРАБОТКА ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ) получают при отбензинивании природных и нефтяных газов различными методами (см. гл. 6), а также при стабилизации газовых конденсатов (см. гл. 9). В состав ШФЛУ входят этан (2–8 %), пропан (10–15 %), изобутан (8–18 %), нормальный бутан (20–40 %) и углеводороды C_{5+} (11–25 %), а также примеси соединений серы, включая меркаптаны и сероводород. ШФЛУ подвергают переработке с разделением на более ценные узкие фракции и индивидуальные углеводороды на специальных газофракционирующих установках (ГФУ), входящих в структуру газо- или нефтеперерабатывающих заводов.

8.1. Варианты переработки ШФЛУ

Широкую фракцию легких углеводородов, а также головку стабилизации газового конденсата разделяют на ГПЗ по четырем основным вариантам:

а) для производства стабильного газового бензина (углеводороды C_{5+}) и топливного газа (углеводороды C_1 – C_4);

б) для производства стабильного газового бензина (углеводороды C_{5+}), топливного газа (углеводороды C_1 – C_2) и сжиженной пропан-бутановой фракции;

в) для производства стабильного газового бензина (углеводороды C_{5+}), топливного газа (метан с примесями этана) и индивидуальных углеводородов (этан, пропан, изобутан, нормальный бутан и др.);

г) для производства индивидуальных углеводородов и их смесей (при переработке ШФЛУ, практически не содержащих C_{5+}).

Этан (этановая фракция) применяется как сырье пиролиза, в качестве хладагента на установках НТК, сжижения газов, депарафинизации масел, выделения пара-ксилола и др.

Пропановая фракция (технический пропан) используется как сырье пиролиза, коммунально-бытовое и автомобильное топливо, хладагент для технологических установок переработки нефти и газа, растворитель.

Изобутановая фракция является сырьем установок алкилирования и производства синтетического каучука.

Бутановая фракция используется для получения бутадиена-1,3, а также как коммунально-бытовое топливо, добавка к автомобильным бензинам для повышения давления насыщенных паров.

Изопентановая фракция служит сырьем для производства изопренового каучука, является компонентом высокооктановых бензинов.

Пентановая фракция служит сырьем для процессов изомеризации, пиролиза, получения амиловых спиртов.

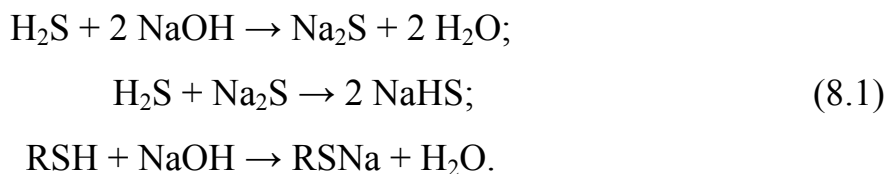
При использовании этих фракций легких углеводородов как сырья для нефтехимии содержание основных компонентов в них должно быть не менее 96–98 %.

8.2. Краткие основы технологии очистки широкой фракции легких углеводородов от сернистых соединений

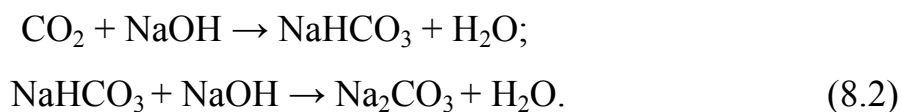
Концентрация сернистых соединений (сероводорода, меркаптанов, сероуглерода и др.) в сжиженных газах и ШФЛУ, получаемых при отбензинивании сернистых газов и стабилизации сернистых газовых конденсатов, как правило выше допустимого уровня, устанавливаемого соответствующими ГОСТами.

Для получения сжиженных газов, отвечающих требованиям ГОСТа, производят их очистку от сернистых соединений 10%-м водным раствором гидроксида натрия.

Очистка от сероводорода и меркаптанов (тиолов) раствором NaOH протекает по следующим реакциям:



При этом происходит также извлечение из газа диоксида углерода за счет реакций:



Технологическая схема установки очистки сжиженного газа от сернистых соединений включает в себя последовательно соединенные четыре ступени (рис. 8.1). На первой ступени из сырья преимущественно извлекаются сероводород, сероуглерод и серооксид углерода из-за большей активности по сравнению с меркаптанами. Технологический режим первой ступени (контактор 1) следующий: давление 1,9–2,5 МПа (определяется необходимостью поддержания газа в сжиженном состоянии), температура 50 °С. На второй и третьей ступенях (температура 35 °С) производится очистка от меркаптанов. На четвертой ступени осуществляется промывка сжиженных газов водой от

следов NaOH. Насыщенный раствор NaOH с первой и второй ступеней подается на регенерацию путем подогрева с использованием соляной кислоты. На установке достигается степень очистки сжиженных газов от сероводорода и меркаптанов до 98 и 96 % соответственно.

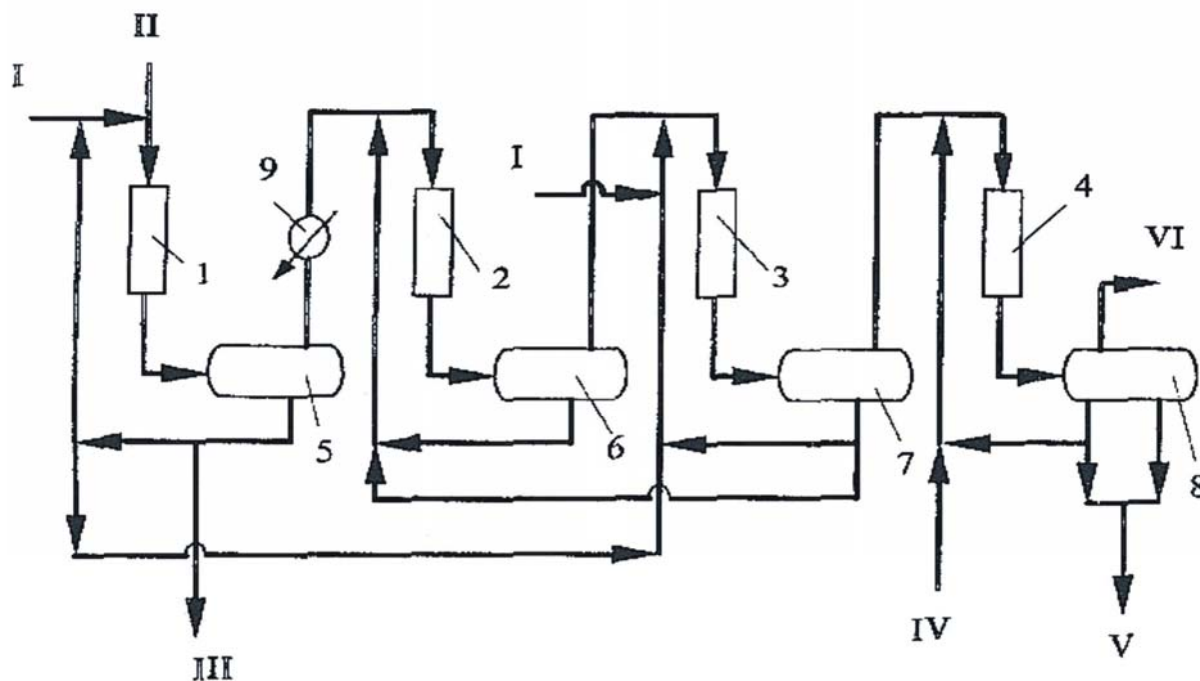
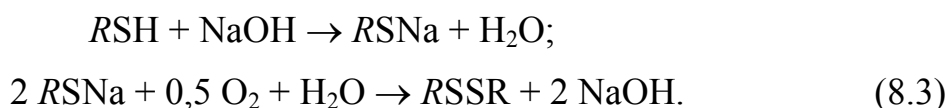


Рис. 8.1. Принципиальная схема щелочной очистки сжиженных газов:
 1–4 – реакторы (смеси в потоке); 5–8 – отстойники-разделители; 9 – водяной холодильник;
 I – свежий раствор NaOH; II – сырье; III – отработанный раствор NaOH; IV – свежая вода;
 V – отработанная вода; VI – очищенное сырье

После очистки от сернистых соединений сжиженный газ подается на блок адсорбционной осушки.

Для практически полного удаления из сжиженных газов и ШФЛУ меркаптанов используют демеркаптанизацию на катализаторах, содержащих хелатные соединения металлов VI группы в растворе гидрооксида натрия (процесс «Мерокс»). Меркаптаны переводят в дисульфиды путем каталитического окисления в щелочной среде на основе реакций:



Технологическая схема процесса «Мерокс» приведена на рис. 8.2.

Сырье промывается раствором щелочи в колонне 1 (рис. 8.2) для удаления сероводорода и органических кислот с целью продления срока службы катализатора, после чего поступает в экстрактор 2, где из него раствором катализатора экстрагируются меркаптаны. Раствор «Мерокс» из экстрактора 2 подается в реактор 4, где происходит каталитическое

окисление меркаптанов в дисульфиды кислородом воздуха с одновременной регенерацией катализатора. Смесь из реактора 4 проходит сепараторы 5 и 6 для отделения избытка воздуха и дисульфидов, после чего регенерированный раствор «Мерокс» возвращается в реактор 2.

Очищенное от меркаптанов сырье выводят с установки после отстоя от него раствора щелочи в отстойнике 3.

8.3. Ректификационное разделение широкой фракции легких углеводородов

Для разделения газовых смесей на индивидуальные компоненты или углеводородные фракции широкое распространение в промышленной практике получил метод ректификации.

Ректификация – это диффузионный процесс разделения компонентов, различающихся по температурам кипения. Процесс осуществляется путем противоточного многоступенчатого (колонны тарельчатого типа) или непрерывного (насадочные колонны) контактирования восходящих по колонне паров и нисходящей жидкости.

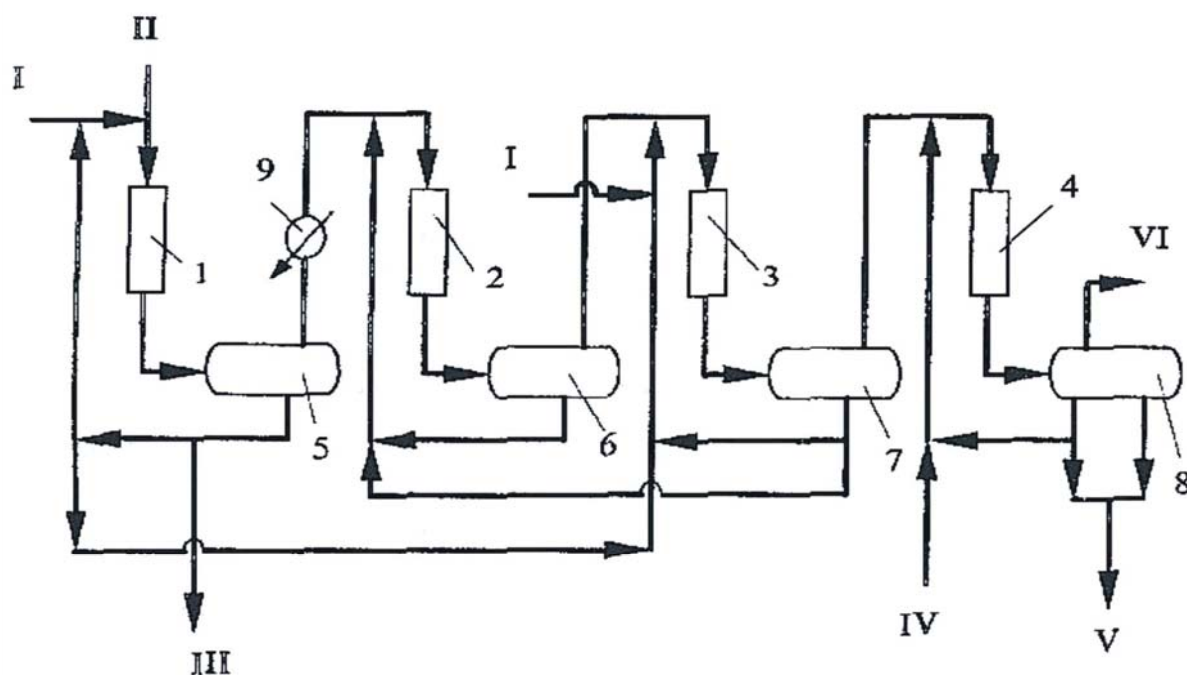


Рис. 8.2. Технологическая схема процесса «Мерокс»:

1 – промывная колонна; 2 – экстрактор; 3 – отстойник щелочи; 4 – реактор; 5 – сепаратор воздуха; 6 – сепаратор дисульфидов; I – сырье; II – воздух; III – регенерированный раствор «Мерокс»; IV – избыточный воздух; V – дисульфиды; VI – очищенное сырье; VII – свежая щелочь

В практике нефтегазопереработки используют, кроме обычной, четкую ректификацию, а также азеотропную и экстрактивную ректификацию.

Четкая ректификация предназначена для разделения близкокипящих углеводородов с целью получения индивидуальных компонентов со степенью чистоты 95 % и выше (до 99,99 %).

Ректификация в присутствии третьего компонента (азеотропная и экстрактивная) применяется в случае разделения углеводородов с близкими или одинаковыми температурами кипения или азеотропных смесей, у которых коэффициент относительной летучести близок или равен единице. Третий компонент необходим для увеличения коэффициента относительной летучести разделяемых компонентов. При азеотропной ректификации третий компонент уходит из колонны с ректификатом, при экстрактивной – вместе с остатком. Смесь третьего компонента и извлеченного углеводорода разделяют затем обычной ректификацией или другим технологическим процессом (например, отстаиванием), после чего третий компонент вновь возвращают на азеотропную или экстрактивную ректификацию.

8.3.1. Классификация и принципы построения технологических схем газофракционирующих установок

Технологические схемы газофракционирующих установок (ГФУ) зависят от состава и давления исходного сырья и качества и ассортимента получаемых продуктов. При выборе оптимальной схемы разделения сырья на ГФУ придерживаются следующих правил:

1. Исходное сырье делят на такие фракции, для ректификационного выделения которых при заданном хладагенте и исходных термодинамических параметрах состояния требуются минимальные затраты на сжатие этого сырья до давления конденсации ректификата.

2. Для высокой четкости разделения ректификата и остатка колонны предпочтительно, чтобы они были примерно равны по мольному расходу (правило деления сырья пополам).

3. Близкокипящие компоненты при требуемой высокой чистоте получаемых продуктов в технологической схеме разделяют последними.

С учетом этих правил применяются следующие технологические схемы ГФУ (рис. 8.3): с нисходящим (*а*), восходящим (*б*) и смешанным (*в*) давлением. В качестве сырья этих установок исследована дегетанизированная ШФЛУ. По схеме *а* давление снижается в ряду колонн 1–2–3; по схеме *б* – повышается в ряду колонн 1–2–3; по схеме *в* давление в колонне 2 выше, чем в колоннах 1 и 3.

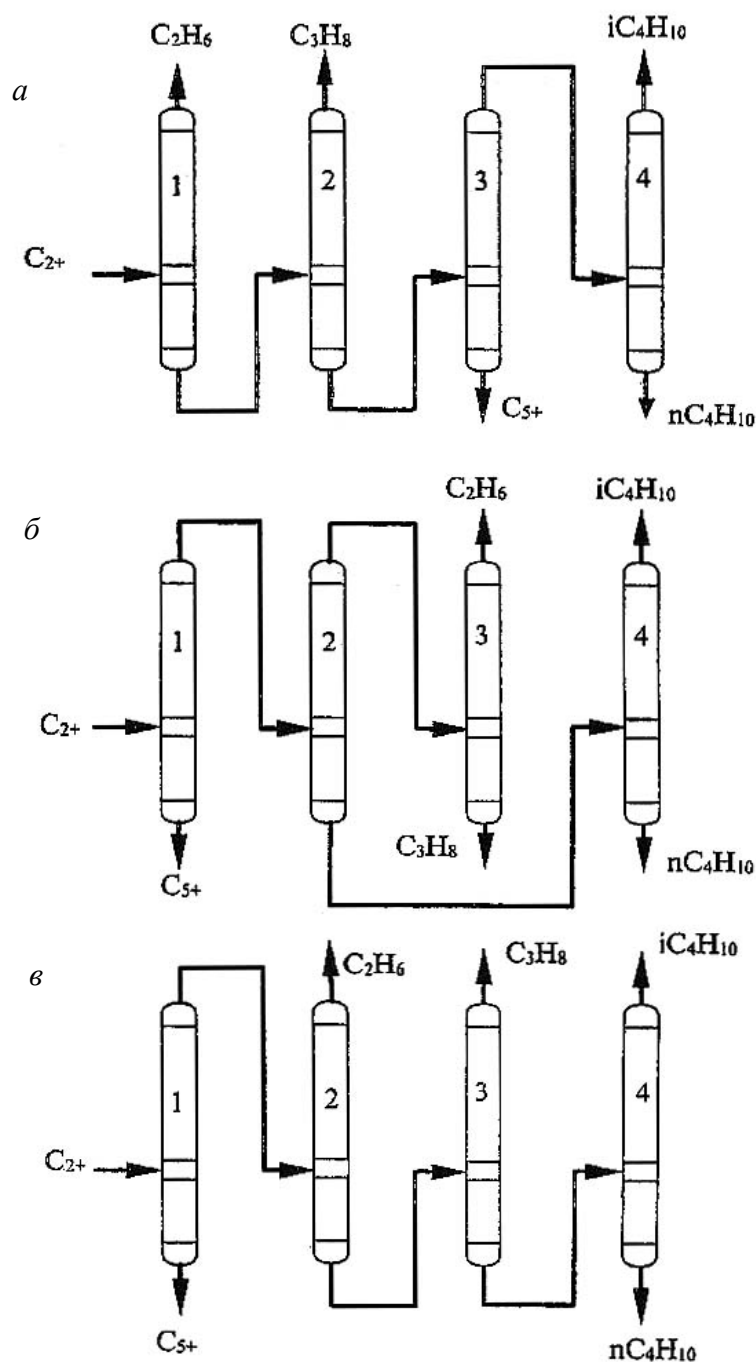


Рис. 8.3. Варианты построения технологических схем ГФУ:

a – с нисходящим давлением; *б* – с восходящим давлением; *в* – со смешанным давлением

Для упрощения технологических схем, приведенных на рис. 8.3, на них не показаны системы создания жидкостного и парового орошений, нагрева и охлаждения продуктов и др.

В целом на ГФУ применяется от 3 до 10 ректификационных колонн, соединенных между собой по разным технологическим схемам. Суммарное число тарелок во всех колоннах колеблется от 390 до 720 штук, а число тарелок в изобутановой и изопентановой колоннах (колонны имеют то же название, что и их ректификат) – от 97 до 180 штук. Оптимальная схема соедине-

ния колонн между собой в каждом конкретном случае определяется по минимальной себестоимости готовой продукции.

Распределение затрат на выделение отдельных фракций на ГФУ приведено в табл. 8.1, из которой видно, что максимальные затраты приходятся на разделение близкокипящих компонентов.

Таблица 8.1

Затраты на выделение различных компонентов на ГФУ
(% от общей суммы затрат на установке)

Статьи затрат	Выделяемые компоненты					
	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	i-C ₄ н-C ₄	i-C ₅ н-C ₅
Эксплуатационные расходы	5–12	15–20	15–25	7–12	20–30	15–20
Капитальные вложения на ректификационное оборудование	2–8	7–10	10–16	5–10	25–35	25–25

8.3.2. Влияние основных параметров на процесс ректификации

Основными параметрами, влияющими на процесс ректификации газовых смесей, являются давление, температура, количество теоретических тарелок в колонне и флегмовое число.

Повышение давления при ректификации приводит к увеличению температур кипения и конденсации компонентов разделяемых смесей, возможности применения более дешевых хладагентов в конденсаторах-холодильниках ректификата и уменьшению их теплопередающей поверхности, уменьшению необходимого диаметра колонны или росту ее производительности при одном и том же диаметре. Однако с повышением давления уменьшается коэффициент относительной летучести компонентов и ухудшается четкость ректификации, увеличиваются теплопередающая поверхность ребойлера и затраты на нагрев сырья и подвод тепла в колонну, а при термолабильности продуктов возможна их деструкция из-за повышения температур. Максимальное давление не должно приближаться к критическому для разделяемой смеси во всех сечениях колонны.

Обычно давление в колоннах для разделения газовых смесей составляет (МПа): для этановой колонны – 3,5–4,0; для пропановой – 0,8–2,0; для бутановой – 0,3–1,6; для изобутановой – 0,8–2,0.

От температурного режима колонны, который определяется давлением, зависит фазовое состояние сырья на входе в колонну, а также ректификата,

остатка и продуктов в других сечениях колонны. Температурный режим тем выше, чем выше давление в колонне.

С увеличением числа теоретических тарелок и флегмового числа четкость ректификации газовых смесей возрастает, при этом для минимизации эксплуатационных затрат для получения одной и той же четкости ректификации целесообразно увеличивать число тарелок, уменьшая флегмовое число. Флегмовые числа в колоннах для разделения газовых смесей колеблются от 0,5 до 20–25, а число реальных тарелок (к.п.д. – 0,25–0,50) – от 60 до 180 штук (число тарелок в колонне тем больше, чем более близки кипящие компоненты в ней разделяют).

8.3.3. Принципы технологического расчета ректификационных колонн ГФУ

Целью технологического расчета ректификационных колонн для разделения газовых смесей является определение технологического режима их работы (давление, температуры, расходы орошения и др.) и основных геометрических размеров (диаметра и высоты). Методика технологического расчета подобных колонн достаточно подробно изложена в специальной литературе [1, 13, 15], поэтому в настоящем учебном пособии представлена лишь последовательность укрупненного расчета, заключающаяся в следующем:

1. Задаются производительность колонны по сырью F , его состав и требования к качеству получаемых продуктов.

2. Определяют количество ректификата колонны (D) по формуле:

$$D = F \frac{X'_F - X'_R}{y'_d - X'_R}, \text{ моль/ч,} \quad (8.4)$$

где F – количество сырья колонны, моль/ч; X'_F, y'_d, X'_R – мольное содержание основного продукта колонны (определяется по названию ректификата колонны) в сырье, ректификате и остатке.

3. Составляют материальный баланс колонны (практически все колонны для разделения газовых смесей – простые): сырье – F , ректификат – D , остаток $R = F - D$ (потери пренебрегают).

4. Задаются давлением и кратностью орошения в колонне и определяют ее температурный режим, после чего составляют ее тепловой баланс и вычисляют количество тепла, подводимого в ребойлере.

5. По практическим данным принимается число реальных или теоретических тарелок в колонне, и с помощью коэффициента полезного действия переходят от теоретических тарелок к реальным, или наоборот.

6. Определяют диаметр и высоту колонны.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите направления переработки широкой фракции легких углеводородов и области применения получаемых продуктов.
2. Опишите химизм и технологическую схему процесса «Мерокс».
3. В чем заключаются азеотропный и экстрактивный способы ректификации близкокипящих компонентов?
4. Назовите принципы построения технологических схем газофракционирующих установок и дайте классификацию применяемым принципиальным технологическим схемам.
5. Охарактеризуйте влияние основных параметров (давления, температуры, количества теоретических тарелок в колонне и флегмового числа) на показатели процесса ректификации.
6. Что является целью технологического расчета ректификационной колонны для разделения газовой смеси?

ГЛАВА 9

СТАБИЛИЗАЦИЯ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ

Углеводородные конденсаты, получаемые при добыче природного газа, необходимо перед транспортом и дальнейшей переработкой подвергать стабилизации с целью извлечения низкокипящих углеводородов (до C_4-C_5), а при переработке сернистых конденсатов – и сероводорода.

Требования к показателям качества стабильных газовых конденсатов установлены отраслевым стандартом ОСТ 51.65 и изложены выше (см. гл. 1, табл. 1.8). Установки стабилизации газовых конденсатов предназначены для обеспечения нормы этого стандарта по давлению насыщенных паров, которое определяется содержанием низкокипящих углеводородов C_1-C_4 . Чем лучше стабилизирован конденсат, т. е. чем лучше удалены из него углеводороды до C_4 включительно, тем меньше вероятность образования газовых пробок при его транспорте, хранении и переработке, а также меньше потери от испарения. Кроме того, при переработке глубоко стабилизированного газового конденсата требуется более низкое давление в аппаратах и трубопроводах и возможно применение более дешевых хладагентов (воды, воздуха) для конденсации паров головных бензиновых фракций этого конденсата.

Товарными продуктами установок стабилизации конденсатов являются деэтанализованный, или стабильный, конденсат, широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), различные сжиженные газы (см. гл. 1), газы выветривания и деэтанизации и др. Установки стабилизации конденсата входят в состав комплексов промысловых установок практически всех газоконденсатных месторождений.

9.1. Технология стабилизации газового конденсата

Для стабилизации газовых конденсатов используют три метода:

- ступенчатое выветривание (сепарация, дегазация);
- стабилизация в ректификационных колоннах;
- комбинирование дегазации и ректификации, наиболее широко используемое в промышленности.

9.1.1. Многоступенчатая дегазация

Ступенчатая дегазация – это простейший метод стабилизации, заключающийся в том, что за счет ступенчатого сброса давления происходит однократное испарение наиболее легких компонентов, которые в виде газа отделяются от конденсата. Обычно такая технология применяется на место-

рождениях, имеющих низкий конденсатный фактор (низкое содержание в пластовой смеси конденсата – углеводородов от C_5 и выше), а следовательно, и малый объем стабилизируемого газового конденсата.

При дегазации применяют одно-, двух- и трехступенчатые схемы. Выбор количества ступеней зависит от содержания в конденсате углеводородов до C_4 включительно: чем оно больше, тем больше требуется ступеней дегазации. Это объясняется тем, что при увеличении числа ступеней доля отгона на каждой из них уменьшается, а уменьшение доли отгона влечет за собой и уменьшение перехода в газовую фазу целевых углеводородов конденсата (C_{5+}). При большем числе ступеней дегазации целевые бензиновые фракции в большем количестве остаются в газовом конденсате.

Принципиальная технологическая схема двухступенчатой установки дегазации приведена на рис. 9.1.

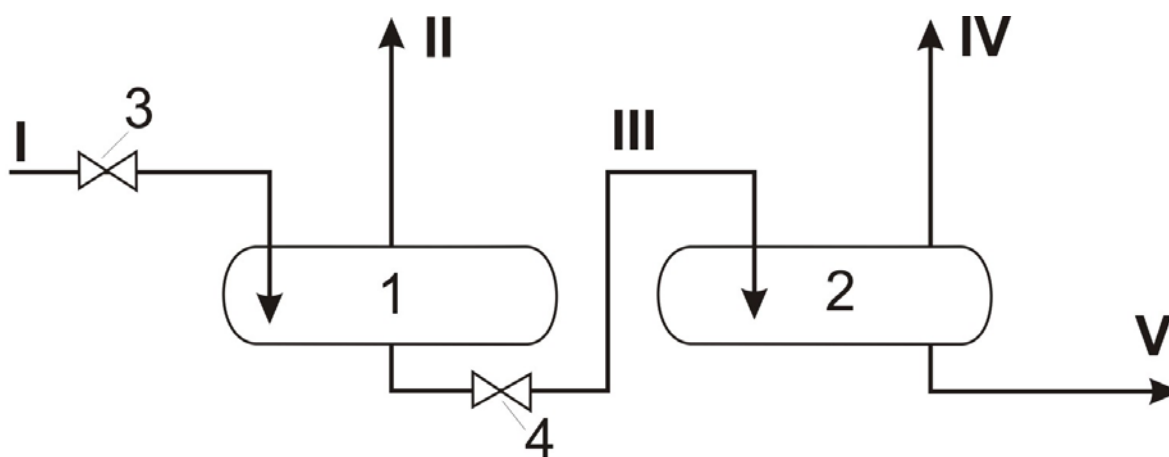


Рис. 9.1. Принципиальная технологическая схема двухступенчатой установки дегазации газового конденсата:

$I, 2$ – сепараторы дегазации соответственно первой и второй ступеней; $3, 4$ – дроссельные вентили; I – нестабильный газовый конденсат; II, IV – газ выветривания (дегазации); III – полустабильный газовый конденсат; V – стабильный газовый конденсат

Нестабильный конденсат с установки сепарации пластовой смеси после дросселирования (снижения давления) поступает в сепаратор дегазации первой ступени, после повторного дросселирования – в сепаратор второй ступени. Из сепараторов обеих ступеней выводится газ выветривания или дегазации, который может быть использован для собственных нужд промысла или завода в качестве технологического топлива.

Ступенчатое выветривание конденсата характерно для «открытой системы» сбора, применяемой на промыслах. Выветренный конденсат хранится в атмосферных емкостях и отправляется на дальнейшую совместную с нефтью переработку на нефтеперерабатывающие заводы. В ряде случаев применяется «полузакрывтая» система сбора, когда конденсат на промыслах дегазизи-

руется лишь частично до давления 2,0–2,5 МПа, а затем по трубопроводам подается на ректификационную установку стабилизации, на которой уже возможно производство сжиженных газов.

Основные преимущества схем дегазации – это простота технологии, низкие металло- и энергоемкость процесса. Основной недостаток – нечеткое разделение углеводородов, одни из которых являются целевыми для газов стабилизации, а другие – для стабильного газового конденсата. Кроме того, при дегазации («открытая система») невозможно производство сжиженных газов, отвечающих требованиям ГОСТ Р 52097 и ГОСТ Р 51104 (см. гл. 1).

9.1.2. Стабилизация в ректификационных колоннах

Сбор и утилизация газов дегазации конденсата связаны с большими энергетическими затратами. При больших объемах перерабатываемого конденсата применяют стабилизацию с использованием ректификационных колонн, имеющую ряд преимуществ по сравнению со стабилизацией дегазацией:

- проведение предварительной сепарации и деэтанзации нестабильного конденсата при высоких давлениях облегчает утилизацию газовых потоков;
- возможно производство сжиженных газов, отвечающих требованиям ГОСТ Р 52097 и ГОСТ Р 51104, без применения искусственного холода;
- рационально используется пластовая энергия нестабильного конденсата;
- стабильный конденсат имеет низкое давление насыщенных паров, что снижает его потери при транспортировании и хранении.

Первая установка стабилизации конденсата (УСК), где для получения товарного конденсата был использован процесс ректификации, введена в эксплуатацию на Сосногорском ГПЗ.

На современных установках обычно применяют комбинирование процессов сепарации и ректификации («закрытая система» сбора), что позволяет повысить технологическую гибкость процесса стабилизации и уменьшить энергозатраты. Ректификация осуществляется как в одной колонне (деэтанзация), так и в двух колоннах (полная стабилизация: первая колонна – деэтанзация, вторая – дебутанизация). Имеются ректификационные установки, на которых полная стабилизация осуществляется в одной колонне.

Деэтанзация. На рис. 9.2 приведена принципиальная технологическая схема установки деэтанзации конденсата (УДК) Уренгойского завода по переработке газового конденсата (ЗПК), на которой осуществляется деэтанзация конденсатов промысловых ступеней сепарации (на рисунке не показаны).

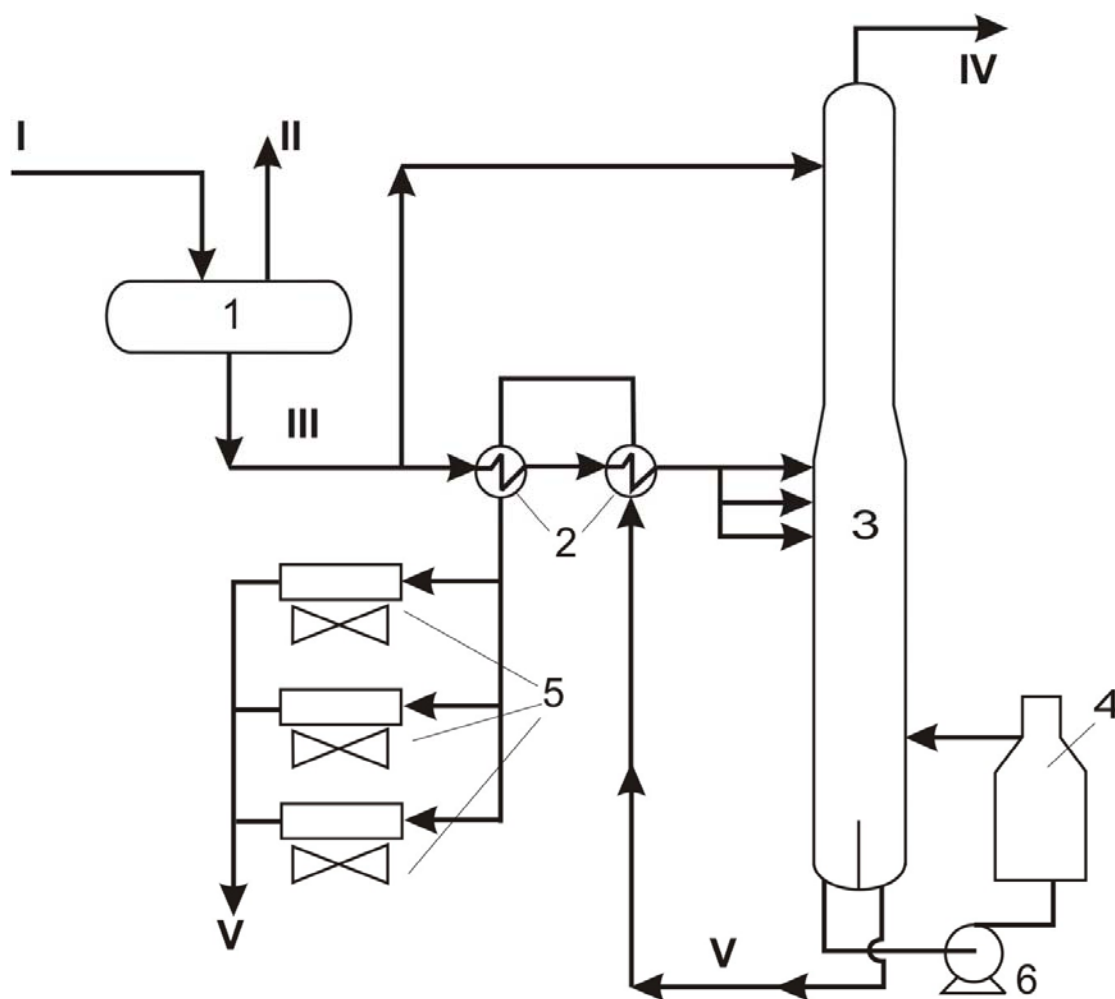


Рис. 9.2. Принципиальная технологическая схема УДК Уренгойского ЗПК:

1 – входной разделитель; 2 – рекуперативный теплообменник; 3 – деэтанizador; 4 – печь; 5 – воздушные холодильники; 6 – насос; I – нестабильный конденсат; II – газ выветривания; III – частично дегазированный конденсат; IV – газ деэтанзации; V – стабильный конденсат

Нестабильные конденсаты обеих ступеней сепарации с промысла подаются на УДК общим потоком во входной сепаратор 1 (рис. 9.2). Ректификационная колонна-деэтанizador оборудована 37-ю ситчатыми тарелками и работает под давлением 2,5–3,0 МПа. Нагретое до 90–140 °С сырье подается в нее на 20, 22 или 24-ю тарелки (считая сверху). Основным товарным продуктом установки – деэтанизированный конденсат, который направляется на дальнейшую переработку. Другим продуктом установки является газ деэтанзации, к которому особых требований не предъявляется, за исключением того, что содержание в нем углеводородов C_{5+} не должно превышать 2 % мас.

Возможен также вариант деэтанзации с отдельной подачей конденсатов первой и второй ступеней промысловой сепарации в колонну-деэтанizador. В этом варианте конденсат первой ступени нагревается и подается в среднюю часть колонны. Конденсат второй ступени полностью или частично подается

на верхнюю тарелку колонны в качестве орошения. В случае частичного использования этого конденсата в качестве орошения остальная его часть нагревается и подается в колонну совместно с конденсатом первой ступени.

Деэтанризацию газового конденсата можно проводить по следующей схеме: 70–90 % нестабильного конденсата направляют в среднюю питательную секцию колонны, а 10–30 % – в верхнюю питательную секцию, расположенную между верхней тарелкой и средней питательной секцией. В поток нестабильного конденсата, вводимого в среднюю питательную секцию, подают 10–60 % от общего количества острого орошения колонны. Осуществление такой технологии позволяет уменьшить энергозатраты и повысить качество деэтанризации конденсата.

Также возможно часть острого орошения колонны-деэтанризатора нагревать и использовать в качестве горячей струи этой же колонны.

Для улучшения условий конденсации углеводородов C_{3+} из газов деэтанризации при помощи обычных хладагентов (воздуха и воды) и создания стабильного потока острого орошения колонны-деэтанризатора в шлемовую трубу колонны вводят жидкую пропан-бутановую фракцию. Такой ввод предполагает повысить эффективность разделения газа деэтанризации и конденсата и, тем самым, в первом уменьшить содержание углеводородов C_{3+} , а во втором – содержание метана и этана.

Полная стабилизация. Полная стабилизация газовых конденсатов предполагает ректификационное практически полное удаление из них углеводородов до C_4 включительно. На практике используется несколько вариантов построения технологических схем полной стабилизации (обычно они также комбинируются с процессом дегазации).

Одна из таких схем приведена на рис. 9.3.

Первой ступенью стабилизации по этой схеме является дегазация конденсата в сепараторе 1. Отсепарированная жидкость из сепаратора разделяется на два потока. Один из них нагревается в теплообменнике 2 и поступает в питательную секцию абсорбционно-отпарной колонны 3 (АОК), другой в качестве орошения подается на верхнюю тарелку АОК. Технологический режим в АОК следующий: давление 1,9–2,5 МПа; температура вверху 15–20 °С; внизу – 170–180 °С. Ректификатом (верхним продуктом) АОК является фракция, состоящая в основном из метана и этана (III), остатком – деэтанризованный конденсат. Обычно газ сепарации из сепаратора 1 объединяют с верхним продуктом АОК и после дожатия в компрессоре направляют в магистральный газопровод. Деэтанризованный конденсат из АОК направляют в стабилизатор 5, работающий по схеме полной ректификационной колонны. С верха стабилизатора 5 отбирают пропан-бутановую фракцию (ПБФ) или широкую фракцию

[illegible]

На усовершенствованных установках стабилизации конденсата для повышения технологической гибкости и возможности переработки облегченного по фракционному составу конденсата из-за истощения месторождения газ сепарации из сепаратора I нагревают и подают в АОК как отдувочный газ. Использование газа сепарации в качестве отдувочного позволяет в нижней части АОК снизить парциальное давление компонентов C_{3+} , вследствие чего снижаются необходимое паровое число и количество тепла, подводимого в трубчатой печи.

148

в качестве ректификата получают ШФЛУ, а остатком – стабильный газовый конденсат. Такая схема реализована также на Уренгойском заводе по переработке газового конденсата.

На Астраханском ГПЗ полная стабилизация конденсата осуществляется по одноколонной схеме следующим образом. Дегазированный и обессоленный конденсат на установке разделяется на два потока. Первый поток в количестве до 40 % от общего количества подается на верхнюю тарелку колонны-стабилизатора, а второй нагревается в рекуперативных теплообменниках и подается на 8-ю тарелку (считая снизу) этой же колонны. В колонне-стабилизаторе из конденсата при давлении 1,5–1,6 МПа, температуре верха 40–55 °С и температуре куба 245–260 °С отгоняются сероводород, диоксид углерода и углеводороды до C_4 включительно (в том числе и оставшиеся после дегазации метан и этан).

Колонна-стабилизатор оборудована 19-ю клапанными тарелками. Тепло в куб колонны подводится при помощи горячей струи, нагреваемой в трубчатой печи, при этом куб разделен вертикальной перегородкой на два отсека: из одного отсека, куда стекает флегма с нижней тарелки, забирается горячая струя и после трубчатой печи подается во второй отсек, откуда стабильный конденсат после охлаждения выводится с установки. Конструкция 15-й и 17-й тарелок позволяет выводить из колонны отпаренную из конденсата воду.

9.2. Особенности процесса и борьба с коррозией на установках стабилизации сернистых газовых конденсатов

По мере развития мировой газовой промышленности и постепенного истощения запасов газа в добычу и при необходимости последующую переработку вовлекается все больше и больше месторождений, в составе пластовой смеси которых содержатся сероводород, меркаптаны и другие сернистые соединения.

Стабилизацию сернистых газовых конденсатов этих месторождений проводят по технологическим схемам, аналогичным схемам для бессернистых или малосернистых конденсатов. Отличительными особенностями этих схем являются их соответствующее материальное оформление, параметры технологического режима и противокоррозионное ингибирование отдельных узлов установок. Наиболее крупные установки стабилизации сернистых газовых конденсатов в России эксплуатируются на Оренбургском и Астраханском газоконденсатных месторождениях. В отличие от ШФЛУ, получаемой при стабилизации малосернистых конденсатов, ШФЛУ при стабилизации, например, Астраханского газового конденсата содержит до 55 % об. сероводорода и до 1,489 г/м³ меркаптановой серы. Естественно, ШФЛУ такого ка-

чества используют для получения сжиженных газов только после ее сероочистки, например аминовым раствором. Стабильный газовый конденсат содержит всего 50–100 млн⁻¹ сероводорода.

Причины коррозии металлов установок стабилизации сернистых газовых конденсатов и методы борьбы с ней рассмотрены ниже на примере Астраханского ГПЗ.

Коррозия металлов – это их разрушение вследствие химического или электрохимического взаимодействия с коррозионной средой. При коррозии металла с участием сероводорода происходит не только потеря массы, но и снижение механической прочности, пластичности и других свойств металлов.

Коррозионная агрессивность газового конденсата на установке стабилизации Астраханского ГПЗ обусловлена наличием в нем сероводорода (основной коррозионно-агрессивный компонент), диоксида углерода, кислорода, двуоксида серы, воды и других компонентов.

Коррозия металла (железа) в водном растворе сероводорода протекает согласно следующему суммарному уравнению (в упрощенной форме):

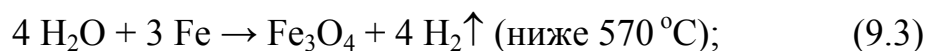


Образовавшийся в процессе коррозионной реакции водород частично адсорбируется, хемосорбируется, диффундирует вглубь металла и частично молизуется с образованием и отрывом пузырьков водорода от поверхности:



Молизация выделившегося на корродирующей поверхности атомарного водорода замедляется образованием сульфидов железа, вследствие чего облегчается проникновение атомарного водорода в металл и его интенсивное наводораживание, результатом которого являются следующие виды разрушений: водородные пузыри и расслоение металла или водородное коррозионное растрескивание (в случае сероводорода называемое сульфидным растрескиванием).

Кроме того, водород может образовываться при взаимодействии железа с водяным паром при высоких температурах:



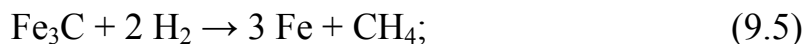
Образующийся в результате реакций водород оказывает на металл негативное воздействие, приводящее к его хрупкости, потере прочности и пластичности, в конечном итоге к разрушению металла – водородной коррозии.

Возможные причины водородной коррозии:

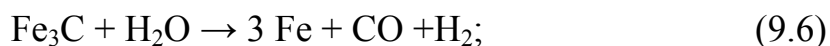
- молекулярный водород концентрируется в дефектах кристаллической решетки или по границам зерен металла, в результате чего в этих местах значительно повышается внутреннее давление, приводящее к растрескиванию металла и разрушению конструкции;

– при растворении водорода в стали вместо твердого раствора углерода в железе $[\text{Fe}(\text{C})]$ образуется твердый раствор водорода в железе $[\text{Fe}(\text{H})]$, который является менее прочным и более хрупким;

– растворенный водород реагирует с цементитом Fe_3C – наиболее прочной фазой в стали, образуя газообразные углеводороды:



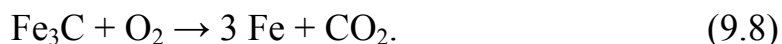
– молекулы метана по размерам гораздо больше молекул водорода, поэтому они не могут удалиться из металла и скапливаются по границам зерен; в результате возникает высокое давление, что приводит к внутрикристаллитному растрескиванию. Этот вид воздействия водорода на сталь называется обезуглероживанием. Оно начинается с поверхности стали и при длительном нагревании распространяется в глубину, уменьшая изнosoустойчивость, твердость и предел усталости металла. Обезуглероживание может вызвать не только водород, но и водяной пар:



углекислый газ:



и даже кислород воздуха, но в значительно меньшей степени:



Глубина обезуглероживания при действии водорода и кинетика этого процесса зависят от состава стали, температуры и давления водорода;

– растворенный в металле водород способен восстанавливать имеющиеся в нем окислы:



при этом на границах зерен металла образуются пары воды, ослабляющие связь между зернами кристаллитов и создающие внутреннее давление, которое приводит к хрупкости и растрескиванию металла.

Применяющиеся на установке стабилизации Астраханского ГПЗ методы противокоррозионной защиты можно сгруппировать следующим образом:

– **технологические методы** – способствующие снижению коррозии действующего оборудования, направленные на корректировку технологии переработки сероводородсодержащего газа, которая позволяет сохранить первоначально низкую коррозионную активность технологической среды;

– **методы, связанные с изменением агрессивных свойств** самой технологической среды или удалением из нее компонентов, вызывающих коррозию металла;

– **специальные методы** – применяемые совместно с другими технологическими мероприятиями: использование коррозионностойких сплавов, лакокрасочных покрытий, ингибиторов коррозии.

Необходимая коррозионная стойкость оборудования обеспечивается рациональным выбором подходящего сплава, который производится с учетом условий эксплуатации: состава и характера коррозионной среды; температуры и давления, периодичности их перепадов; действия среды и механических нагрузок.

Существенным при выборе марки стали является также учет концентрации сероводорода, его давления и pH коррозионной среды.

Основное влияние на стойкость стали к сульфидному растрескиванию оказывают структура и ее прочностные характеристики, изменяющиеся в широком диапазоне при термической обработке, пластической деформации и их сочетании.

Для обеспечения работоспособности и безопасного функционирования оборудования используются легированные стали, в том числе стали с особыми свойствами (нержавеющие, жаростойкие и др.), кроме того, толщина стенок аппаратов и трубопроводов имеет прибавку для компенсации коррозии.

Для обеспечения повышенной противокоррозионной защиты внутренней поверхности аппаратов и коммуникаций в условиях воздействия высоких давлений и коррозионно-активной среды с высоким содержанием растворенных сероводорода и углекислого газа используются защитные покрытия: лакокрасочные на основе термореактивной фенольной смолы, например Plasite 3054, и ингибиторы коррозии на основе производных аминов, например Додиген 481. Для емкостей предусмотрена защита от электрохимической коррозии алюминиевыми анодами, установленными в каждую их секцию.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите назначение установок стабилизации газовых конденсатов и области применения получаемых продуктов.

2. Какие методы используются для стабилизации газовых конденсатов? Кратко охарактеризуйте их.

3. Назовите преимущества и недостатки стабилизации газовых конденсатов в ректификационных колоннах перед другими способами стабилизации.

4. Назовите причины водородной коррозии металлов при переработке сернистых газовых конденсатов.

5. Какие методы применяют на установках стабилизации газовых конденсатов для защиты оборудования от коррозии?

ГЛАВА 10

ПРОИЗВОДСТВО ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА И ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

10.1. Назначение и основные физико-химические свойства технического углерода

Технический углерод (старое название – сажа) является продуктом неполного сгорания или термического разложения органических веществ, состоящим в основном из углерода (90–99 %), водорода (0,3–0,5 %) и кислорода (0,1–7,0 %). В состав технического углерода могут также входить сера (до 1,5 %) и зола (до 0,5 %). Технический углерод состоит из частиц размером от 9 до 600 мкм, образующих разветвленные цепочки, форма каждой из которых близка к сферической.

Технический углерод – полидисперсное вещество, содержащее частицы различной величины. Средний арифметический диаметр частиц D_q определяется по формуле:

$$D_q = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i}, \quad (10.1)$$

где n_i – число измеренных частиц одинакового диаметра D_i .

Технический углерод характеризуется так называемым средним поверхностным диаметром частиц:

$$D_a = \frac{60000}{\rho A}, \quad (10.2)$$

где D_a – средний диаметр частиц технического углерода, мкм; ρ – плотность технического углерода, г/м³; A – удельная поверхность, м²/г.

Размер частиц D_a и удельная поверхность технического углерода составляют соответственно 9–600 мкм и 12–250 м²/г. Удельная поверхность характеризует степень дисперсности: чем меньше размер частицы, тем больше ее удельная поверхность. Высокодисперсный технический углерод имеет более черный цвет и обладает большей красящей способностью.

Истинная плотность различных марок технического углерода составляет 1 800–2 000 кг/м³, а насыпная плотность – 100–350 кг/м³.

Различают два вида структур технического углерода: первичную (очень прочную) и вторичную (менее прочную).

В России технический углерод классифицируют по определенным признакам:

- способу производства;

- типу сырья, из которого получают технический углерод;
- величине удельной поверхности;
- структурности;
- отрасли, в которой находит применение.

Технический углерод используется в резинотехнической и шинной промышленности (80 % от общего объема его производства), в электротехнической, лакокрасочной, полиграфической и других отраслях промышленности.

Технический углерод для резинотехнической промышленности подразделяют на активный, среднеактивный, полуактивный и малоактивный. Так, стандартные резины на основе бутадиен-стирольного каучука имеют сопротивление разрыву (МПа): с активным техническим углеродом – более 20; со среднеактивным – около 19; с полуактивным – 14–18, с малоактивным – менее 14. Название технического углерода для производства резины состоит из нескольких букв и числа. Так, ПМ-100 – это технический углерод, полученный печным способом (П) с использованием в качестве сырья масла (М) и имеющий удельную поверхность $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Если разные марки технического углерода разделяются структурностью, то после цифр стоят буквы: В – высокоструктурная, Н – низкоструктурная.

Для резинотехнической промышленности технический углерод должен иметь большую удельную поверхность (чем больше, тем лучше), высокое значение рН на поверхности частиц (положительно влияет на ускорение вулканизации резины) и быть высокоструктурным для увеличения механической прочности резины. Кроме того, в техническом углероде нормируются адсорбционная способность, содержание летучих соединений, серы, посторонних включений, зольность, а также для некоторых марок оцениваются тепло- и электрофизические свойства (теплопроводность, электрическое сопротивление и др.).

10.2. Сырье для производства технического углерода

Сырьем для производства технического углерода являются:

- жидкие нефтепродукты (иногда в смеси с продуктами каменноугольного происхождения);
- природные и нефтяные газы;
- газовые конденсаты.

Из продуктов нефтепереработки наиболее широко применяются газойли термического крекинга, зеленое масло, экстракты газойлей каталитического крекинга, а из продуктов коксохимии – антраценовое масло, хризеновая фракция и пековый дистиллят. Это сырье представляет из себя углеводородные фракции, выкипающие выше 200°C и содержащие значительное количество аренов (60–90 % мас.). В нем нормируются следующие показатели: плотность, вязкость, индекс корреляции, показатель преломле-

ния, содержание серы, влаги и механических примесей, коксуемость. Сырье для технического углерода, поставляемое нефтеперерабатывающими заводами, является весьма дефицитным, т. к. производится в ограниченном количестве (например, 1–3 % мас. на сырье установки каталитического крекинга типа ГК-3/1) и имеются трудности с регулированием его состава и других показателей качества. В настоящее время делается упор на получение сырья для производства технического углерода непосредственно на установках каталитического крекинга при жестком технологическом режиме и использовании цеолитсодержащих катализаторов с дожигом оксида углерода в диоксид в объеме регенератора.

Другим крупным источником сырья для производства технического углерода являются природные и нефтяные (попутные) газы, а также газовые конденсаты с большим содержанием аренов, ресурсы которых в России и странах СНГ велики.

10.3. Химизм и механизм получения технического углерода

Процесс получения технического углерода (термическое разложение углеводородов с образованием углерода, находящегося в виде твердой фазы) описывается следующим уравнением:



Для разложения углеводородов в газовой фазе необходимо тепло в количестве 1,2–4,8 МДж/кг сырья. В промышленности это осуществляется за счет сжигания части газа или другого топлива.

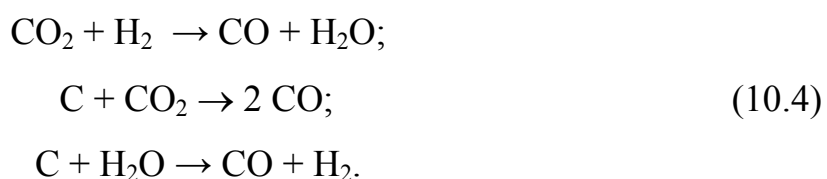
Процесс термического разложения углеводородов можно упрощенно рассматривать следующим образом. Молекулы углеводородов при высокой температуре распадаются на свободные углеводородные радикалы и атомы водорода. Эти радикалы взаимодействуют друг с другом с образованием новых радикалов и молекул термостойких соединений, которые являются основой будущих частиц технического углерода. В зоне реакции образующиеся новые углеводородные радикалы присоединяются к уже существующим радикалам и идет процесс формирования атомов углерода в кристаллические образования, а кристаллов технического углерода – в частицы технического углерода. Повышение температуры процесса и уменьшение времени пребывания частиц технического углерода в зоне реакции приводят к получению более высокодисперсного технического углерода. Использование только природного газа в качестве сырья приводит к получению мелкодисперсного технического углерода с удельной поверхностью 12–16 м²/г. Если сырье состоит из 50 % об. природного газа и 50 % об. отходящих газов производства, содержащих 90 % об. водорода, то удельная поверхность технического углерода увеличивается до 20 м²/г.

Скорость образования частиц технического углерода увеличивается, если в газе содержится 1 % кислорода или оксида этилена.

Для процесса горения необходим кислород воздуха. Теоретически необходимое количество воздуха для полного сжигания горючего, применяемого в производстве технического углерода (при 0 °С и 0,1 МПа), составляет: для зеленого масла – 10,5–10,7 м³/кг; для термогазойля – 10,6 м³/кг; экстракта газойля каталитического крекинга – 10,5 м³/кг; нефтяного газа – 9,5–10,0 м³/м³; природного газа – 9,0–9,5 м³/м³; газов нефтепереработки – 14,5–16,0 м³/м³. При сжигании жидких горючих веществ для их полного сгорания необходимо подавать на 20–25 % воздуха больше, а при сжигании газообразных веществ – на 5–10 % больше.

При сгорании углеводородов образуется пламя, которое характеризуется тонким (до 0,1 мм) фронтом горения. Кислород внутри пламени отсутствует в случае раздельной подачи углеводородов и воздуха, и внутри пламени происходит термическое разложение углеводородов.

Наряду с техническим углеродом при неполном сгорании образуются двуоксид углерода, оксид углерода, водород, азот, вода и в незначительных количествах – метан, сероводород и сероуглерод. При температуре выше 1 000 °С протекают реакции:



При осаждении технического углерода из пламени на охлажденную поверхность происходит реакция окисления углерода:



Для того чтобы исключить побочные реакции, смесь газа и технического углерода на выходе из зоны горения охлаждают водой или вводом охлажденной поверхности.

10.4. Способы получения технического углерода

Для получения технического углерода используют печной, каналный (диффузионный) и термический способы. Последний основан на разложении природного газа без доступа воздуха при высокой температуре и сравнительно редко применяется, поэтому далее не рассматривается.

10.4.1. Печной способ

Печным способом получают до 90 % и более производимого технического углерода. По этому способу осуществляют термоокислительное разложение углеводородов под действием высокой температуры при недостатке воздуха.

Принципиальная технологическая схема процесса приведена на рис. 10.1.

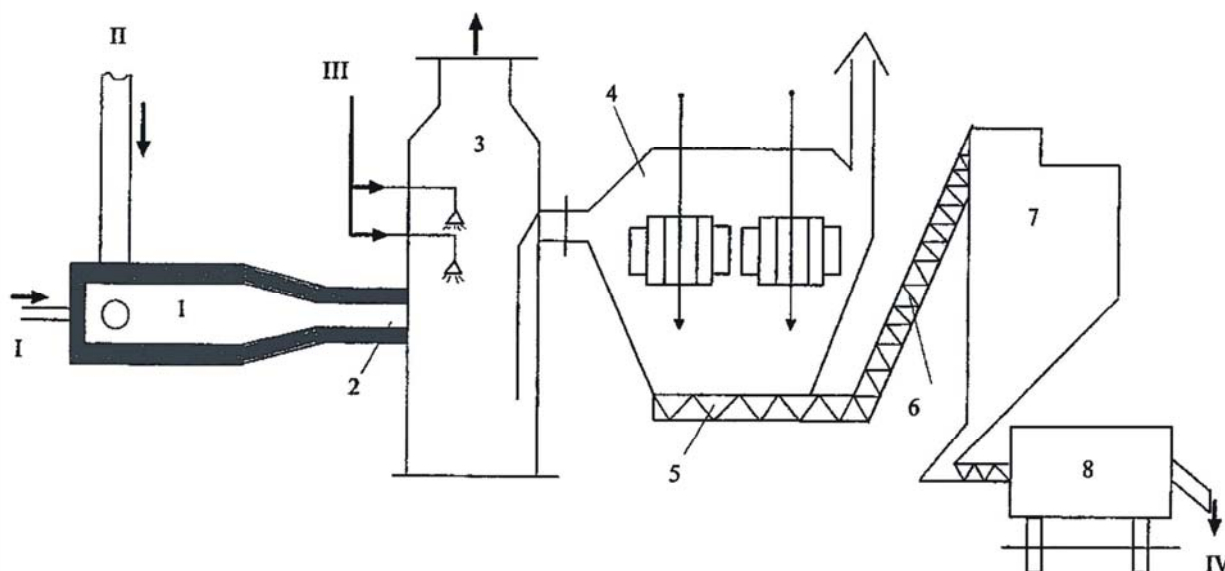


Рис. 10.1. Принципиальная технологическая схема производства технического углерода печным способом:

1 – реакционная печь; 2 – активатор; 3 – оросительный водяной холодильник; 4 – электрофильтр; 5 – транспортный шнек; 6 – элеватор; 7 – сепаратор для отделения техуглерода; 8 – барабан для гранулирования; I – газ; II – воздух; III – вода; IV – гранулированный технический углерод

Основным аппаратом установки является реакционная печь – горизонтальная цилиндрическая камера, выложенная огнеупорным кирпичом и заключенная в металлический кожух. Торцевая часть печи снабжена устройством для подачи газа, а воздух поступает тангенциально к потоку газа через отверстия в футеровке для более интенсивного перемешивания с газом. Печь по ходу движения газа переходит в трубопровод-активатор, предназначенный для выдержки технического углерода при высокой температуре в течение определенного времени с целью полного разложения углеводородов.

Количество подаваемого в печь воздуха составляет 50 % от требуемого количества для полного сгорания углеводородов сырья (примерно $5,4 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сжигаемого газа). Давление в печи – примерно 0,410–0,112 МПа; температура – 1 200–1 500 °С; время нахождения продуктов сгорания в печи – 2–4 с.

Количество полученных газообразных продуктов процесса – $7,17 \text{ м}^3/\text{м}^3$ сжигаемого газа (в том числе воды – $1,15 \text{ м}^3/\text{м}^3$).

При использовании жидких углеводородов вместо горелок в реакционной печи применяют форсунки.

Температура в оросительном холодильнике составляет $250\text{--}350^\circ\text{С}$.

10.4.2. Канальный (диффузионный) способ

Канальный (диффузионный) способ получения технического углерода основан на его выделении из пламени горящего природного или нефтяного газа на движущуюся над пламенем осадительную поверхность. Этот тип технического углерода обладает наиболее глубоким черным цветом, поэтому ряд эмалей, красок, лаков производят только с применением канального технического углерода.

Принципиальная технологическая схема канального способа получения технического углерода приведена на рис. 10.2.

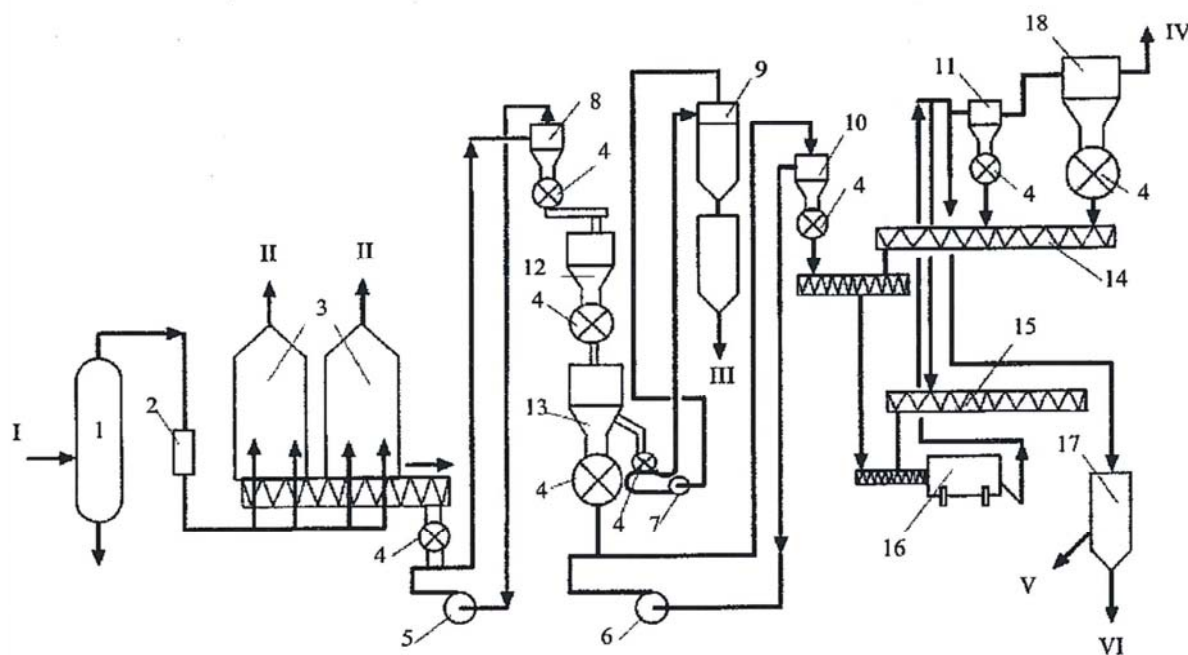


Рис. 10.2. Принципиальная схема производства техуглерода канальным способом:

1 – сепаратор; 2 – регулятор давления газа; 3 – горелочные камеры; 4 – шлюзовые затворы; 5–7 – вентиляторы; 8–11 – циклоны; 12 – бункер рыхлого техуглерода; 13 – центробежный сепаратор; 14 – шнек возврата пыли; 15 – шнек подачи затравки; 16 – грануляционный барабан; 17 – бункер товарного техуглерода; 18 – фильтр; I – природный газ; II – отходящие газы; III – отход техуглерода; IV – воздух; V – техуглерод на упаковку; VI – техуглерод в железнодорожные вагоны

Основными аппаратами процесса являются горелочные камеры, которых на промышленной установке имеется 40–200 штук. Горелочные камеры изготавливаются из кровельного железа, прикрепленного к каркасу, и устанавливаются на фундамент с зазором, величиной которого регулируют подачу воздуха в камеру. Габариты камер (длина × ширина × высота) – $50 \times 4 \times 3,1$ м или $35 \times 3,6 \times 2,7$ м. Технический углерод в горелочных камерах осаждается на движущихся вдоль камер швеллерных балках и удаляется с них с помощью горизонтальных и вертикальных скребков в бункер. Газ сжигают в щелевых горелках, в которых пламя плоское. Ширина щели – 0,8–0,9 мм, оптимальное расстояние до осадительной поверхности – 62 мм. Количество горелок в камере составляет 2 080–2 736 штук.

Выход технического углерода при канальном способе зависит от состава сырья, температуры и давления газа, количества воздуха, расстояния горелок от осадительной поверхности и составляет примерно 21–22 кг/1 000 м³ газа. Наличие в газе сернистых соединений, азота, диоксида углерода нежелательно из-за коррозии и снижения выхода технического углерода.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Назовите области применения технического углерода и его основные показатели качества.
2. Дайте краткую характеристику сырья, применяемого для производства технического углерода.
3. Опишите химизм и механизм получения технического углерода.
4. Назовите способы получения технического углерода и кратко охарактеризуйте их.
5. В каком случае применяют канальный (диффузионный) способ получения технического углерода?

ГЛАВА 11

ВЫДЕЛЕНИЕ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

11.1. Области применения и основные физико-химические свойства гелия

Гелий – инертный газ, имеющий молекулярную массу 4,0026 и температуру кипения при атмосферном давлении $-268,9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Гелий не имеет запаха, вкуса, нетоксичен, негорюч, легок (плотность при нормальных условиях составляет $0,1786\text{ кг/м}^3$), обладает очень высокой теплопроводностью.

Необычные свойства гелия обусловили его широкое применение в различных отраслях науки и техники: в экспериментальной физике, хроматографии, космической и ракетной технике, технологии получения и сварки редких металлов, ядерной энергетике, медицине, при подводных и кессонных работах для приготовления искусственных дыхательных смесей и др. Учитывая большую ценность гелия для научных исследований и оборонной промышленности, в ряде развитых стран созданы его стратегические запасы.

Практически весь потребляемый в мире гелий добывают из природного газа. Мировые запасы гелия оцениваются сейчас в 56–60 млрд м^3 . Объемное содержание гелия в природных газах колеблется от сотых долей процента до 3,0 %. Содержание гелия в природном газе на уровне 0,03–0,04 % уже считается промышленным.

На рентабельность производства гелия оказывают влияние его концентрация в исходном природном газе и комплексность переработки последнего, т. к. одновременное извлечение из газа сероводорода, диоксида углерода, азота, этана, пропана, бутанов и его сжижение делают производство гелия высокоэффективным.

11.2. Основы технологии производства гелия

Производство гелия из природного газа осуществляют четырьмя способами:

- абсорбцией фторсодержащими соединениями;
- гидратообразованием;
- мембранной технологией;
- криогенными методами.

11.2.1. Получение гелия абсорбцией фторсодержащими соединениями

Абсорбционный процесс получения гелия основан на высокой поглощательной способности фторсодержащих соединений (CCl_3F , CCl_2F_2 и др.) по отношению к компонентам природного газа, кроме самого гелия. Так, например, метан в этих соединениях в 10–20 раз более растворим, чем гелий. С понижением температуры абсорбции до $-20 \div -30$ °С растворимость всех компонентов газа возрастает, причем для гелия эта растворимость увеличивается значительно меньше, чем для других компонентов. Таким образом, из абсорбера на установке получения гелия выходит гелий достаточно высокой концентрации.

11.2.2. Получение гелия гидратообразованием

Получение гелия гидратообразованием основано на его неспособности при пониженных температурах и повышенных давлениях образовывать кристаллогидраты, в то время как другие компоненты газа (легкие углеводороды, диоксид углерода, сероводород, азот) кристаллогидраты образуют. Однако существенным недостатком этого процесса является большая потребность в воде, т. к. соотношение поступающих в контактор воды и природного газа по массе должно быть в пределах от 20 : 1 до 100 : 1.

11.2.3. Получение гелия мембранной технологией

Мембранный метод выделения гелия из природного газа рассматривается как один из альтернативных и перспективных. Он основан на высокой способности гелия проникать через мембраны и капилляры, причем такая технология обладает низкой энергоемкостью по сравнению с другими методами.

Материалом, из которого изготавливают капилляры, может являться кварцевое стекло, хорошо пропускающее гелий и плохо – другие компоненты природного газа. При определенных условиях в таких капиллярах могут собираться значительные количества гелия. Для этой цели смесь должна контактировать с большой поверхностью и стекло должно быть очень тонким. Кроме того, необходимо поддерживать большую разницу давлений снаружи и внутри капилляров. Наиболее удачная конфигурация для создания таких условий – расположение пучка стеклянных капилляров таким образом, чтобы газовая смесь под большим давлением омывала капилляры, в которых собирается гелий. Для проведения процесса пучок запаянных с одной стороны капилляров помещается внутрь трубы, через которую пропускают газ или гелий-сырец.

Открытыми концами капилляры подходят к общему коллектору, в который вытесняется гелий.

В качестве материалов для изготовления мембран могут также использоваться ацетатцеллюлоза и различные полимерные соединения. Мембраны для извлечения гелия должны обладать высокой проницаемостью для гелия, быть химически и физически стабильными, не иметь дефектов в виде микропор, выдерживать сравнительно низкие температуры и высокие перепады давления между перерабатываемым природным газом и полученным концентратом гелия. Процесс проводят при температурах от -5 до $+25$ °С, перепад давления на мембране достигает 2,5–3,5 МПа и выше, содержание гелия в получаемом концентрате составляет 80–90 % об. Мембранный метод достаточно эффективен при небольших количествах перерабатываемого сырья.

В настоящее время научно-исследовательские и опытно-промышленные работы по мембранной технологии получения гелия весьма интенсивно продолжаются.

11.2.4. Криогенный способ получения гелия

Криогенный способ получения гелия наиболее широко распространен и основан на последовательной конденсации компонентов природного газа при понижении температуры. На криогенных установках получают гелий-сырец или гелиевый концентрат с содержанием гелия 50–85 % об., который затем для получения высокочистого гелия (до 99,995 % об.) подвергают химической, адсорбционной или каталитической очистке.

Существует два варианта технологических схем криогенных установок (рис. 11.1, 11.2).

По варианту I (рис. 11.1) природный газ под давлением 2,0 МПа охлаждается в рекуперативных теплообменниках до -28 °С и аммиаком до -45 °С, затем дросселируется до 1,2 МПа и поступает в колонну. В ней от газа отделяется в основном метан с примесью азота V, а сверху уходит газ с содержанием гелия около 3 % об. Этот газ еще раз конденсируется (кипящим при 0,4 МПа азотом) во второй колонне, с верха которой уходит гелиевый концентрат III, содержащий до 80–90 % гелия. Верх первой колонны охлаждается ее же кубовой жидкостью, дросселированной до давления 0,15 МПа.

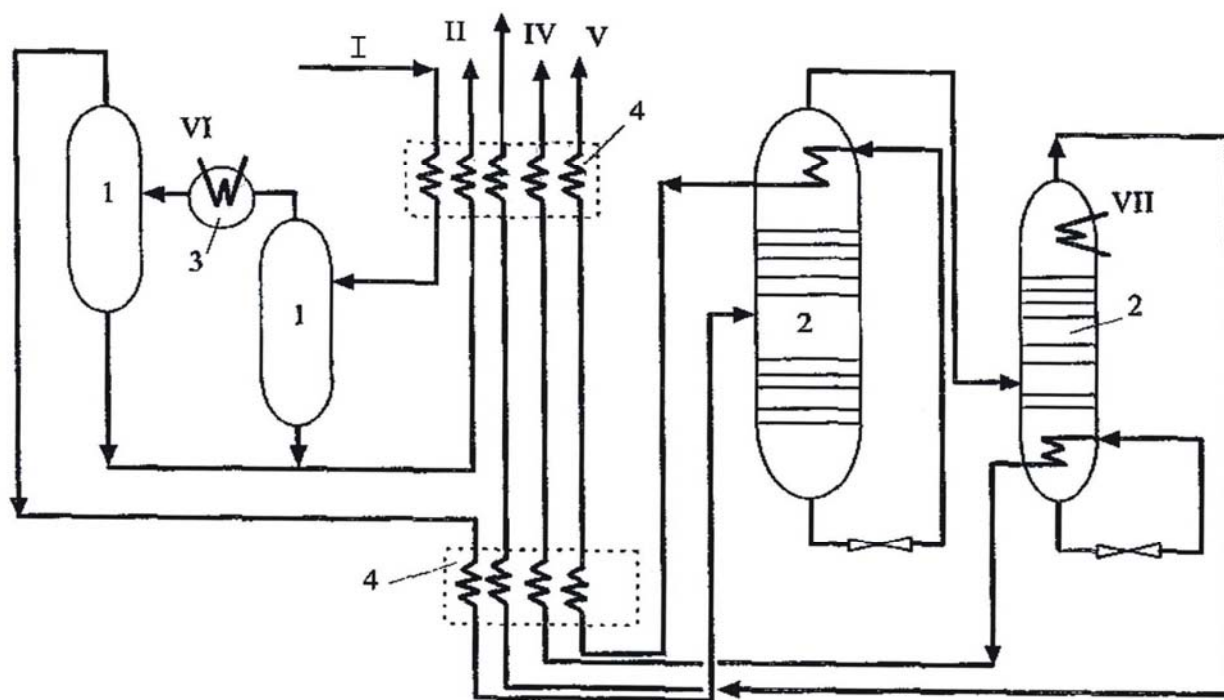


Рис. 11.1. Принципиальная схема получения гелиевого концентрата (вариант I):
 1 – сепараторы; 2 – колонны; 3 – холодильник; 4 – рекуперативные теплообменники;
 I – природный газ; II – жидкие углеводороды; III – гелиевый концентрат; IV – концентрат азота; V – сухой газ (метан-азотная смесь); VI – аммиак; VII – кипящий азот

По варианту II (рис. 11.2) очищенный и осушенный газ I 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. С низа этой колонны отводится в основном метан. Верх колонны охлаждается за счет рекуперации холода, отчего в ней 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 турбодетандере 5, охлаждает верх колонны и отводится как продукт. По такому варианту извлекается около 85–96 % гелия от его исходного содержания в газе (по варианту I степень извлечения ниже – не превышает 85 %).

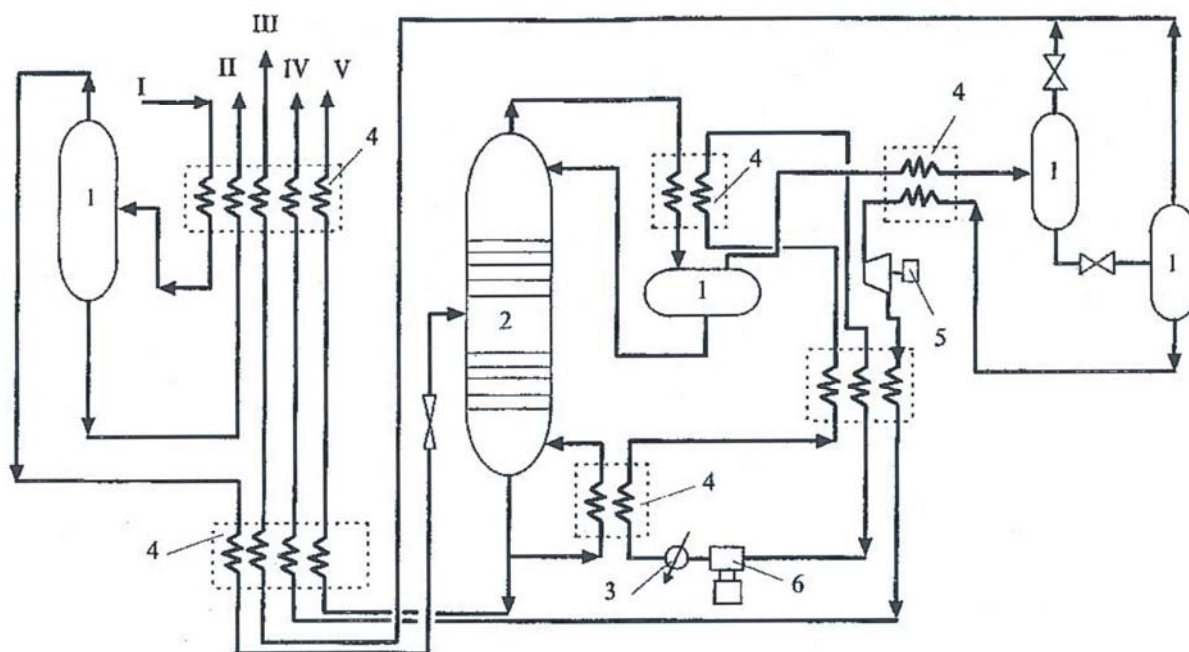


Рис. 11.2. Принципиальная схема получения гелиевого концентрата (вариант II):
 1 – сепараторы; 2 – колонны; 3 – холодильник; 4 – рекуперативные теплообменники;
 5 – турбодетандер; 6 – компрессор

Полученный на криогенных установках гелиевый концентрат подвергают глубокой очистке с использованием еще более глубокого охлаждения. Очистка направлена на удаление из концентрата примесей водорода, азота, метана и др., обычно состоит из четырех стадий:

- 1) очистка концентрата от примесей водорода его окислением на специальном катализаторе, содержащем оксид меди;
- 2) глубокая осушка от влаги, образовавшейся при окислении водорода, адсорбцией на молекулярных ситах-цеолитах или оксиде алюминия;
- 3) сжатие концентрата до 15–20 МПа и охлаждение до -207°C с последующим его дросселированием и сепарацией в одну или две ступени для удаления остатков азота. Концентрат после этой стадии содержит гелий в количестве 99,5 % об.;
- 4) адсорбционная доочистка концентрата на активированных углях, охлаждаемых жидким азотом. После этой стадии получают товарный гелий концентрацией 99,98 % об.

Товарный гелий хранят в сжатом или сжиженном виде. Сжатый гелий находится в газовых баллонах под давлением до 15 МПа.

Для перевода товарного гелия в жидкое состояние его сначала охлаждают жидким азотом, затем направляют последовательно в турбодетандер и парожидкостной турбодетандер (или дросселируют). В результате этих про-

цессов гелий частично переходит в жидкую фазу, и его доочищают в адсорберах, размещенных в агрегатах охлаждения, от примесей воздуха и неона.

Полученный жидкий гелий заливают в сосуды Дьюара различной вместимости, а большие количества (до 120 м³) – в криогенные хранилища.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Опишите основные физико-химические свойства гелия и назовите области его применения.
2. Дайте классификацию и краткую характеристику применяемым способам выделения гелия из природных газов.
3. Что лежит в основе криогенного способа получения гелия, и почему в настоящее время он имеет наиболее широкое распространение?

ГЛАВА 12

ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ ТЕХНОЛОГИИ СЖИЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

12.1. Области применения сжиженного газа

Природные газы являются топливом с очень широким диапазоном применения: отопление бытовых и производственных помещений, сушка, резка и сварка металлов, топливо для двигателей внутреннего сгорания и т. д. Они также могут служить сырьем для производства различных химических продуктов и синтетических материалов. В жидком состоянии газ занимает примерно 1/250 своего первоначального объема.

Сжиженный природный газ (*Liquefied Natural Gas*) (сокращенное название – СПГ, в английской транскрипции – *LNG*) используют для:

- покрытия пиковых нагрузок газа;
- компенсации недостаточной подачи газа при авариях на газопроводах в местах его потребления;
- для транспортировки (железнодорожными цистернами, танкерами и др.) из мест его добычи и переработки в районы с ограниченными или слишком дорогими местными источниками топлива (в условиях отсутствия магистрального газопровода).

В настоящее время из стран Ближнего Востока и Африки в Западную Европу транспортируется 110–140, в США – 85–140, в Японию – 28 млн м³ в сутки сжиженного природного газа. В России ведутся научно-исследовательские и проектные работы по созданию аналогичных заводов по сжижению природного газа и соответствующих транспортных средств (на Штокмановском месторождении и на полуострове Ямал) и строится терминал на Сахалине, где в рамках проекта «Сахалин-2» возводится один из крупнейших в мире заводов по производству сжиженного природного газа мощностью 9,6 млн т в год.

12.2. Основы технологии сжижения газа

При атмосферном давлении температура кипения сжиженного природного газа, состоящего в основном из метана, равна –162 °С.

Завод сжижения природного газа включает в себя блок глубокой очистки и осушки газа, собственно установку сжижения, изотермические хранилища газа, насосы, установку регазификации для повышения давления газа, а также вспомогательные системы контроля и автоматики, сигнализацию, средства пожаротушения и др.

Важнейшим элементом завода является установка сжижения, хотя ее стоимость составляет всего 15–35 % от общей стоимости завода. Стоимость хранилища сжиженного газа может доходить до 50–70 % от общей стоимости завода. При производстве сжиженного природного газа используются циклы глубокого охлаждения.

На выбор холодильного цикла и технологической схемы оказывают влияние состав и давление сжиженного газа, требуемая производительность установки, требования к составу, давлению и температуре сжиженного газа.

Для сжижения природного газа в настоящее время широко используются следующие холодильные циклы:

- классический каскадный цикл на трех хладагентах;
- однопоточный цикл на многокомпонентной смеси;
- однопоточный каскадный цикл на многокомпонентной смеси;
- холодильный цикл на расширительной машине-турбодетандере.

12.2.1. Установка сжижения природного газа с каскадным циклом на трех хладагентах

Принципиальная схема установки сжижения природного газа с каскадным циклом на трех хладагентах приведена на рис. 12.1.

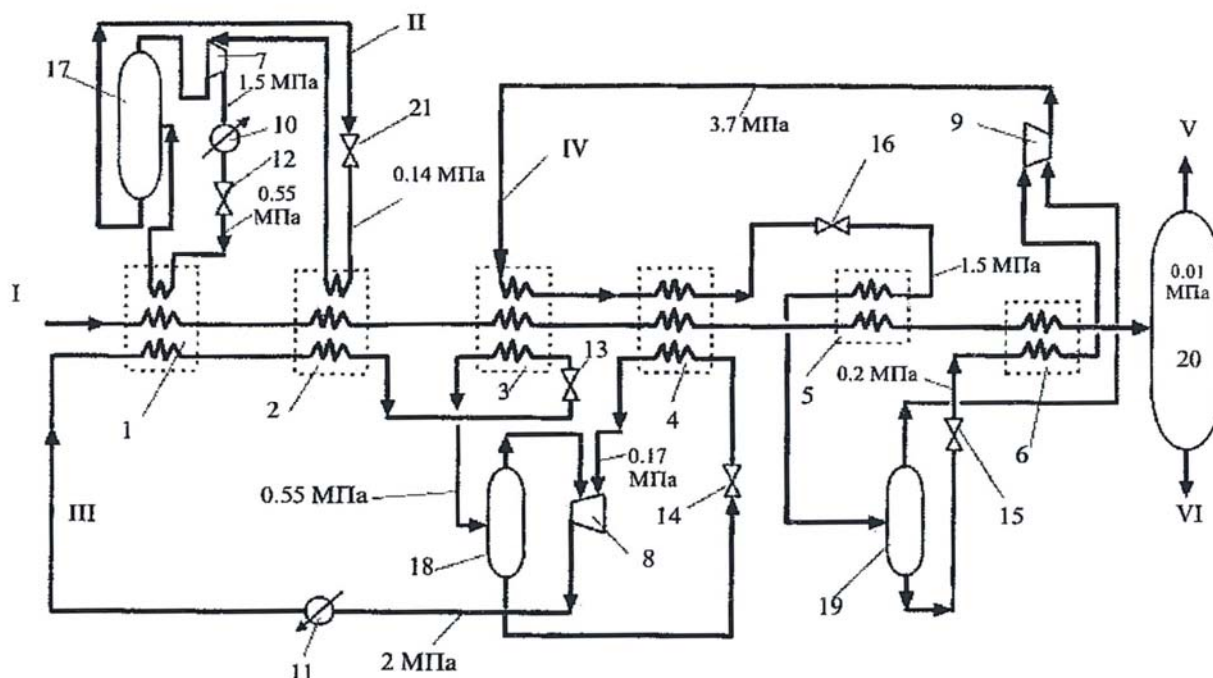


Рис. 12.1. Принципиальная схема установки сжижения природного газа с каскадным циклом на трех хладагентах:

1–6 – теплообменники; 7–9 – компрессоры; 1–11 – водяные или воздушные холодильники; 12–16, 21 – дроссели; 17–20 – сепараторы; I – очищенный и осушенный газ; II – пропан; III – этилен; IV – метан; V – отдув для нужд завода; VI – сжиженный газ

В качестве хладагентов (рис. 12.1) используют пропан (теплообменники 1 и 2), этилен (теплообменники 3 и 4) и метан (теплообменники 5 и 6). Температура природного газа на выходе из теплообменников 1–6 составляет соответственно –32, –40, –68, –98, –126 и –147 °С. Суммарный расход электроэнергии достигает 0,5 (кВт·ч)/кг сжиженного газа.

Эта схема наиболее широко распространена из-за простоты и доступности оборудования.

12.2.2. Установка сжижения природного газа с однопоточным циклом на многокомпонентной смеси

Принципиальная схема установки сжижения природного газа с однопоточным циклом на многокомпонентной смеси приведена на рис. 12.2. В качестве хладагента в этой схеме используются смесь углеводородов от метана до пентана и азот, но в основном – метан и этан. Расход электроэнергии по этой схеме составляет 0,7 (кВт·ч)/кг сжиженного газа.

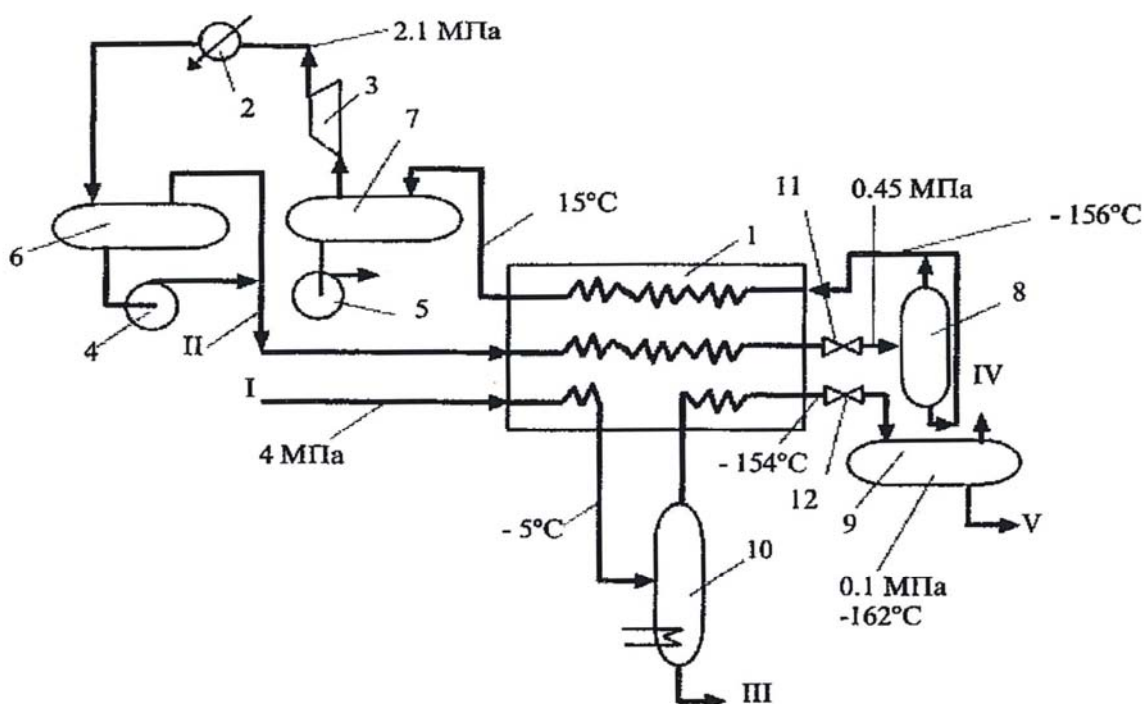


Рис. 12.2. Принципиальная схема установки сжижения природного газа с однопоточным циклом на многокомпонентной смеси:

1 – теплообменник; 2 – водяной или воздушный холодильник; 3 – компрессор; 4, 5 – насосы; 6–9 – сепараторы; 10 – колонна-деметанизатор; 11, 12 – дроссели; I – осушенный и очищенный газ; II – многокомпонентный смесевой хладагент; III – углеводороды C_{2+} ; IV – отдув для нужд завода; V – сжиженный природный газ

Такие установки сжижения природного газа (рис. 12.2) получают распространение благодаря простоте оборудования и его малому количеству.

12.2.3. Установка сжижения природного газа с каскадным однопоточным циклом и предварительным пропановым охлаждением

Принципиальная схема установки сжижения природного газа с каскадным однопоточным циклом и предварительным пропановым охлаждением приведена на рис. 12.3. Расход электроэнергии по этой схеме составляет $0,6 \text{ (кВт} \cdot \text{ч)/кг}$ сжиженного газа. В однопоточном цикле используется такая же многокомпонентная смесь, как и в предыдущей схеме (см. разд. 12.2.2).

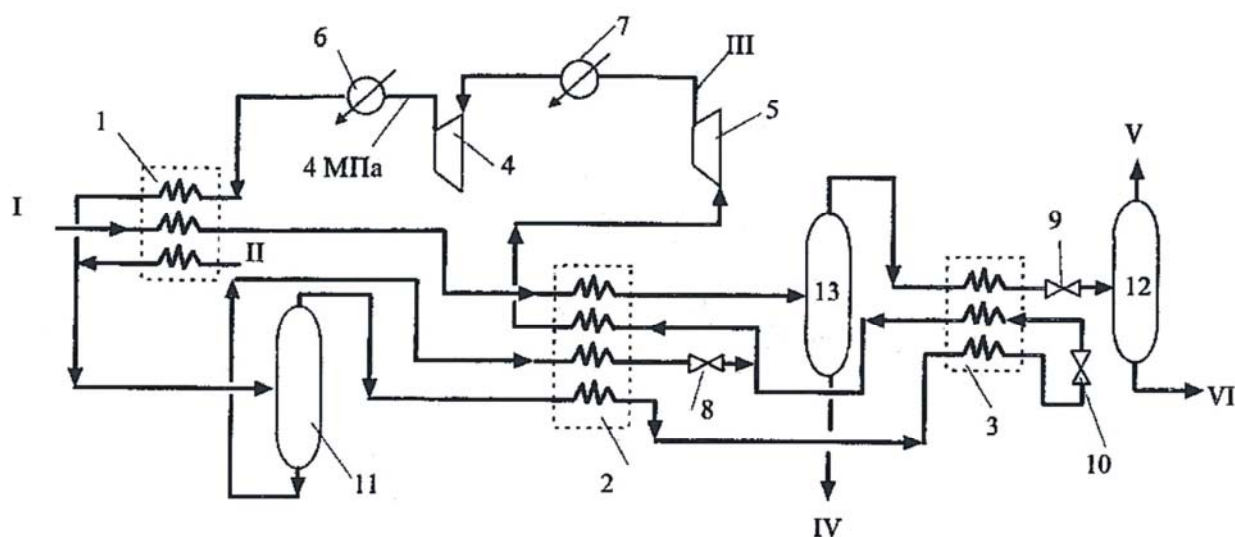


Рис. 12.3. Принципиальная схема установки сжижения газа с каскадным циклом и предварительным пропановым охлаждением:

I – пропановый теплообменник; 2, 3 – теплообменники; 4, 5 – компрессоры;
6, 7 – водяные или воздушные холодильники; 8–10 – дроссели; 11, 12 – сепараторы;
13 – колонна-деметанизатор; *I* – осушенный и очищенный газ; *II* – охлаждающий пропан;
III – многокомпонентный хладагент; *IV* – углеводороды C_{2+} ;
V – отдув для нужд завода; *VI* – сжиженный природный газ

12.3. Хранение сжиженного газа

Сжиженный газ хранят в изотермических хранилищах (рис. 12.4), льдогрунтовых резервуарах (рис. 12.5) и в подземных железобетонных резервуарах с двойными стенками, между которыми находится изоляция.

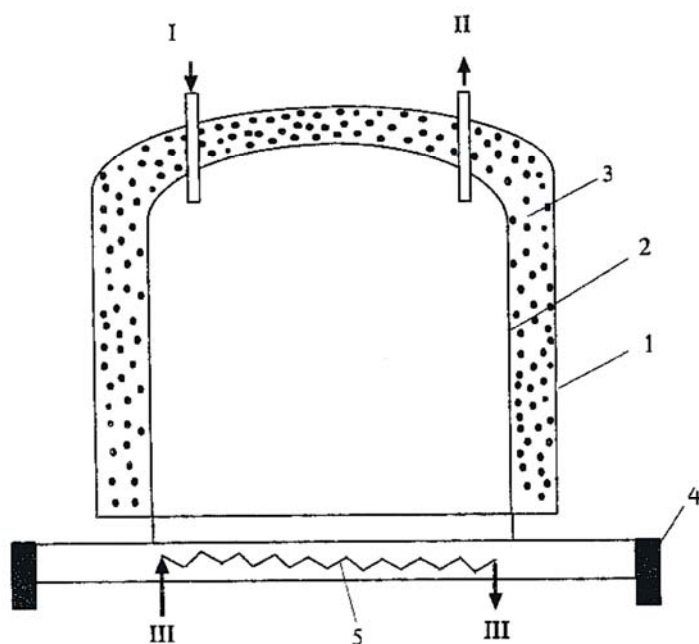


Рис. 12.4. Изотермическое хранилище сжиженного газа:

1 – наружная стенка; 2 – внутренняя стенка; 3 – насыпной слой изоляции из перлита;
4 – кольцо из бетона; 5 – слой изоляции, несущий нагрузку (в нем расположен
нагревательный змеевик); I – вход сжиженного газа; II – выход сжиженного газа;
III – теплоноситель

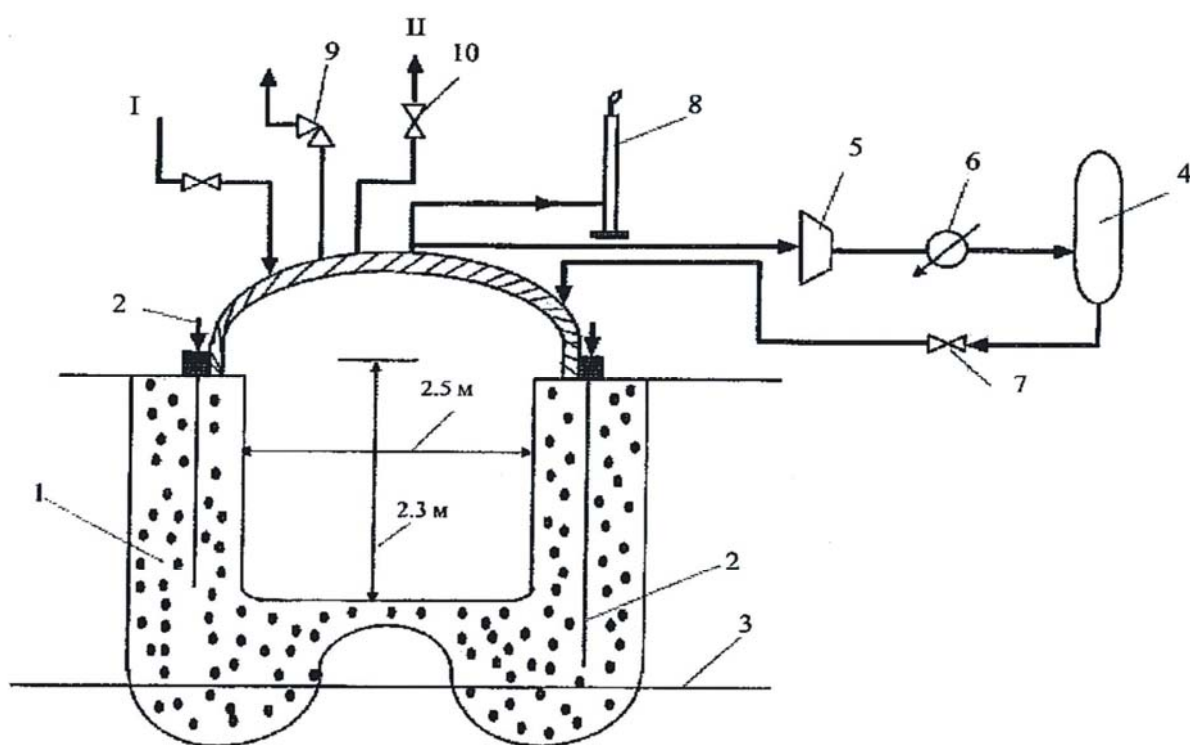


Рис. 12.5. Льдогрунтовой резервуар:

1 – замороженный грунт; 2 – трубы для подачи хладагента (например, жидкого азота
в грунт); 3 – газонепроницаемая подстилка; 4 – ресивер; 5 – компрессор; 6 – холодильник;
7, 10 – дроссели; 8 – факел; 9 – предохранительный клапан; I – вход для газа на хранение;
II – выход испаренного газа

Температура хранения сжиженного природного газа составляет $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление атмосферное.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Для каких целей используется сжиженный природный газ? Какие процессы осуществляет завод по сжижению природного газа?
2. Какие холодильные циклы используются в настоящее время для сжижения природного газа?
3. Как хранится сжиженный природный газ (метан)? Кратко опишите конструкции применяемых хранилищ.

ГЛАВА 13

КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ПО ТЕХНОЛОГИЯМ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ЖИДКИХ ТОПЛИВ И ВОДОРОДА

Развитие мировой экономики существенно зависит от доступа к дешевым источникам углеводородов, являющихся как энергоресурсами, так и сырьем для химической промышленности. В связи с устойчивой тенденцией повышения цен на нефть все большую роль в мировой экономике будет играть природный газ. Однако удаленность крупнейших месторождений природного газа от основных центров его потребления делает актуальным вопрос о развитии экономически эффективных технологий его доставки потребителям и переработки в более удобные для транспортировки продукты. К таким экономически перспективным относятся технологии производства сжиженного природного газа (см. гл. 12) и получения синтетического жидкого топлива (СЖТ).

По общепринятой терминологии технологии производства СЖТ называются также технологиями «газ в жидкость» или «*gas-to-liquids*» (сокращенно – *GTL*).

Промышленная технология получения СЖТ без использования нефти разрабатывалась с 20-х г. XX в. Во время Второй мировой войны к ней прибегала Германия, а в годы апартеида – Южно-Африканская Республика, которые делали горючее из угля, чтобы обойти нефтяное эмбарго. Широкого распространения эта технология так до сих пор и не получила из-за своей сложности по сравнению с нефтеперерабатывающими технологиями и дефицитностью на мировых рынках нефти. Однако стремление нефтяных и газовых компаний к диверсификации источников доходов и исчерпание мировых запасов нефти может сделать технологию получения СЖТ без использования нефти одной из главных технологий XXI в., результатом чего станет широкое распространение топлива, не содержащего загрязняющей воздух серы.

В России эти технологии пока отсутствуют, но ведутся соответствующие научно-исследовательские работы, результатом которых на первом этапе должно стать создание опытно-промышленных производств СЖТ для собственных нужд на удаленных и труднодоступных месторождениях природного газа.

13.1. Технология производства СЖТ из природного газа

Широко распространенная в настоящее время технология производства СЖТ из природного газа включает в себя несколько технологических стадий, а именно:

- подготовка природного газа к переработке (удаление механических примесей и капельной влаги, сепарация от газового конденсата и пластовой воды, сероочистка, осушка, отбензинивание и при необходимости сжатие и нагрев);
- конверсия природного газа (метана) в синтез-газ ($\text{CO} + \text{H}_2$);
- очистка синтез-газа от диоксида углерода;
- сжатие и нагрев синтез-газа;
- синтез Фишера-Тропша;
- фракционирование жидких продуктов Фишера-Тропша, восстановление олефинов и кислородсодержащих соединений из фракции $\text{C}_3\text{--C}_{18}$, гидрооблагораживание фракции C_{18+} ;
- фракционирование продуктов с получением товарных моторных топлив.

Блок-схема переработки природного газа по технологии СЖТ приведена на рис. 13.1. Технология производства СЖТ из природного газа является дорогостоящей и экономически оправданной при сравнительно низких мировых ценах на сырье.

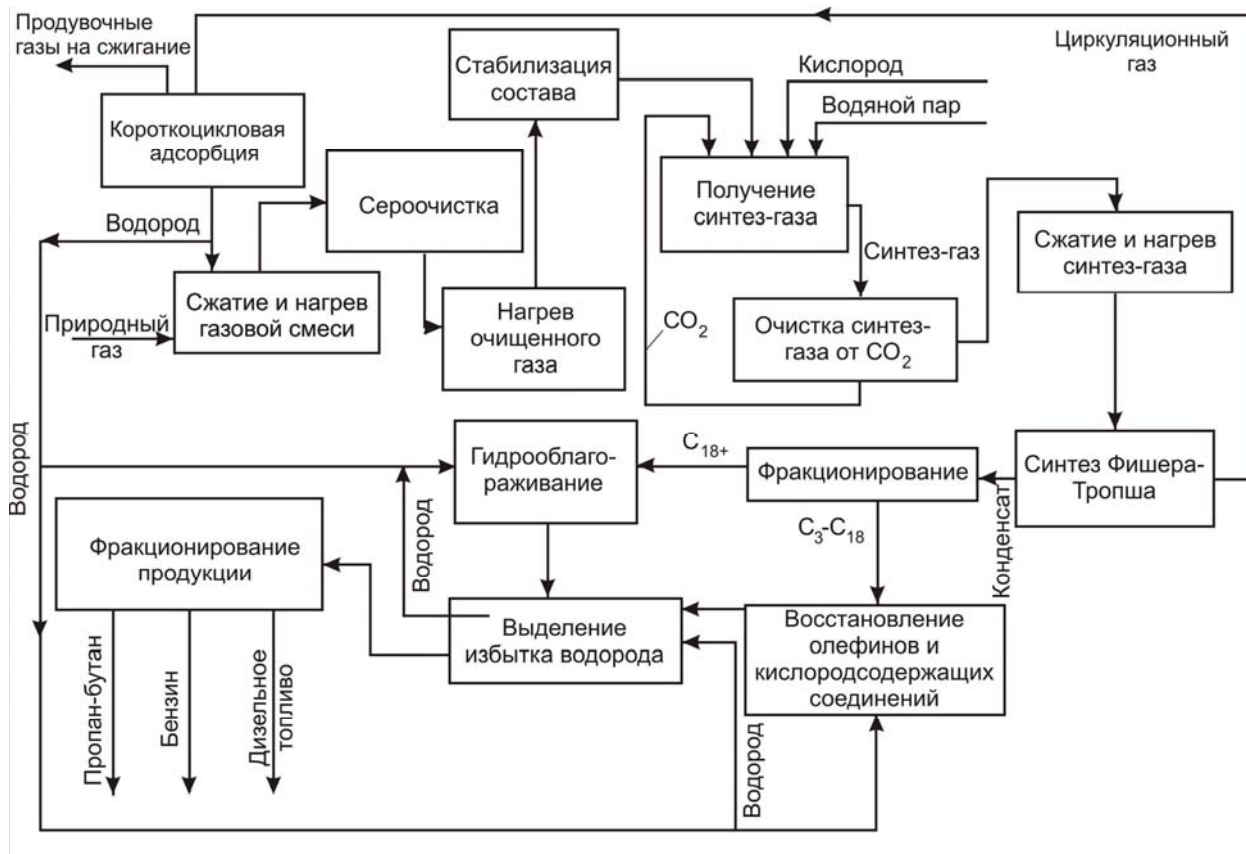
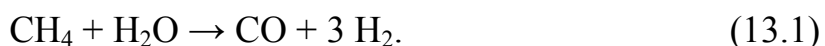


Рис. 13.1. Блок-схема переработки природного газа по технологии СЖТ

Подготовка природного газа к переработке. Эта стадия является традиционной для переработки природного газа и в зависимости от его состава включает в себя технологии сепарации, сероочистки, осушки, отбензинивания и др., описанные ранее (см. гл. 3–6).

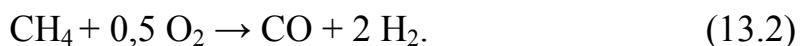
Конверсия природного газа в синтез-газ. Наиболее отработанными технологиями производства синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) являются паровая конверсия метана (ПКМ), парциальное окисление (ПО) и автотермический риформинг (АТР). При этом получаемый синтез-газ имеет разный состав.

Основная реакция получения синтез-газа по методу паровой конверсии метана имеет вид



Реакция ПКМ является наиболее распространенной и проводится в трубчатых реакторах, заполненных катализатором, с подводом значительного количества тепла от горелок. Давление процесса – примерно 1,0 МПа, температура – 750–850 °С. Основой катализатора является никель (из отечественных катализаторов – марки ГИАП-18 (12 % Ni) и ГИАП-3-6Н (6 % Ni)).

Парциальное окисление (ПО) основано на неполном окислении метана с использованием кислорода при отсутствии или очень малом количестве водяного пара:

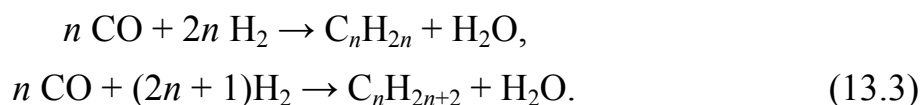


Процесс ПО – некаталитический, не требует специального подвода тепла, и его экономическая эффективность определяется стоимостью или доступностью кислорода.

Автотермический риформинг является комбинацией методов ПКМ и ПО в одном реакторе. Метан смешивается с небольшим количеством водяного пара и частично сжигается кислородом с последующей паровой конверсией. Теплота сгорания используется для проведения эндотермической реакции ПКМ, так что процесс не требует внешнего подвода тепла.

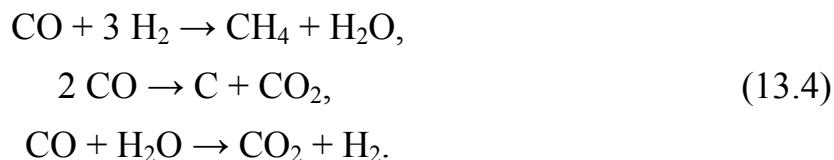
Очистка синтез-газа от диоксида углерода. Технология этого процесса аналогична технологии очистки от кислых компонентов природного газа (см. гл. 4).

Синтез Фишера-Тропша. Синтез Фишера-Тропша представляет собой сложную совокупность последовательных и параллельных превращений, протекающих на поверхности гетерогенного катализатора. Основными являются реакции гидрополимеризации СО с образованием парафинов и олефинов:



В присутствии железных катализаторов образуются также значительные количества оксигенатов: спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых

кислот. При повышенных температурах в присутствии цеолитных сокатализаторов образуются ароматические соединения. Побочные реакции – прямое гидрирование СО в метан, диспропорционирование СО (реакция Белла-Будуара) и реакция водяного газа, интенсивно протекающая на железных катализаторах:



Максимальный теоретически возможный выход углеводородов из 1 нм³ синтез-газа состава СО : Н₂ = 1 : 2 равен 208 г.

В условиях синтеза Фишера-Тропша термодинамические вероятности образования продуктов выглядят следующим образом:

- метан > алканы > алкены > кислородсодержащие соединения;
- низкомолекулярные н-алканы > высокомолекулярные алканы;
- высокомолекулярные н-олефины > низкомолекулярные н-олефины.

Синтез Фишера-Тропша является кинетически контролируемым и сильно экзотермическим процессом. Тепловой эффект реакции гидрополимеризации СО составляет 165 кДж/моль СО, тепловой эффект прямого гидрирования еще выше – 215 кДж/моль. Отвод большого количества тепла в ходе синтеза представляет собой важнейшую проблему при проектировании промышленных установок синтеза Фишера-Тропша. Катализаторами реакции являются металлы VIII группы. Наибольшую каталитическую активность проявляют Ru, Fe, Co, Ni. Рутений активен уже при 100 °С, в его присутствии при повышенном давлении образуются парафины очень высокой молекулярной массы (полиметилен). Однако этот металл слишком редок и дорог, чтобы рассматривать его в качестве промышленного катализатора. Никелевые контакты при атмосферном давлении обеспечивают в основном прямое гидрирование СО в метан. При повышенном же давлении легко образуется летучий Ni(CO)₄, так что катализатор вымывается из реактора. В связи с этим в промышленности используются только железные и кобальтовые каталитические системы.

Кобальтовые катализаторы были первыми катализаторами, используемыми в промышленности (в Германии, а затем во Франции и Японии в 1930–1940-е гг.). Типичными для их работы являются давление 0,1–5,0 МПа и температура 180–250 °С. В этих условиях образуются в основном линейные парафины. Кобальт обладает значительной гидрирующей активностью, поэтому часть СО неизбежно превращается в метан. Эта реакция резко ускоряется с повышением температуры, поэтому кобальтовые катализаторы не могут использоваться в высокотемпературном процессе Фишера-Тропша.

Удельная активность кобальтовых катализаторов выше, чем железных; срок их службы без регенерации составляет год и более.

Железные катализаторы с середины 1950-х гг. используются на заводах синтеза Фишера-Тропша в Южно-Африканской Республике. По сравнению с кобальтовыми они гораздо дешевле, работают в более широком диапазоне температур (200–360 °С) и позволяют получать более широкий ассортимент продуктов: парафины, низшие α -олефины, спирты.

К недостаткам железных катализаторов относится их небольшой срок службы (всего несколько недель) из-за низкой гидрирующей активности и зауглероживания их поверхности. Железные катализаторы ингибируются водой, которая является продуктом синтеза. На них конверсия СО за один проход невелика, потому требуется организовывать рецикл газа.

Оба катализатора очень чувствительны к отравлению серой, синтез-газ должен быть предварительно очищен до остаточного содержания общей серы 2,0 мг/м³. Остаточная сера адсорбируется поверхностью катализатора, продукты синтеза ее не содержат, вследствие чего являются экологически привлекательными.

Промышленный реактор синтеза Фишера-Тропша должен обеспечить высокую скорость превращения синтез-газа, изотермичность, эффективный отвод тепла, минимальные потери катализатора, при этом он должен быть конструктивно прост и надежен в эксплуатации.

Все многообразие технологий получения углеводородов из синтез-газа сводится к двум основным типам – высокотемпературной (320–360 °С) и низкотемпературной (180–250 °С).

Высокотемпературная технология реализуется в реакторах с циркулирующим кипящим слоем, аналогичных реакторам каталитического крекинга и с фиксированным кипящим слоем. Принципиальным ограничением реакторов с кипящим слоем является невозможность получения в них тяжелых парафинов.

Для низкотемпературной технологии используются кожухотрубчатые аппараты, в которых могут быть получены продукты любого состава.

В настоящее время появились реакторы пузырькового типа. В этом аппарате синтез-газ проходит снизу вверх через слой высококипящего растворителя, в котором суспензирован мелкодисперсный катализатор. Подобно реакторам с кипящим слоем в пузырьковом реакторе обеспечиваются эффективный массообмен и теплоотвод. В то же время в нем возможно получение тяжелых продуктов, как в трубчатом аппарате.

В табл. 13.1 приведены примерные составы продуктов синтеза Фишера-Тропша в зависимости от типа реактора.

**Составы продуктов синтеза Фишера-Тропша
в реакторах различных типов**

Продукт	Тип реактора		
	кипящий слой	трубчатый	пузырьковый
CH ₄	7,0	2,0	3,3
C ₂ H ₄	4,0	0,2	1,9
C ₂ H ₆	3,0	0,6	1,2
C ₃ H ₆	10,7	0,9	3,2
C ₃ H ₈	1,7	0,9	0,8
C ₄ H ₈	9,4	1,0	3,1
C ₄ H ₁₀	1,1	1,4	1,9
C ₅ + C ₆	16,5	4,8	6,1
C ₇ – 160 °C	20,0	6,2	7,6
160–350 °C	15,5	18,3	17,0
> 350 °C	6,0	62,3	49,5
О-содержащие	5,1	1,4	4,4

Фракционирование жидких продуктов Фишера-Тропша, восстановление олефинов и кислородсодержащих соединений из фракции C₃–C₁₈, гидрооблагораживание фракции C₁₈₊. При синтезе по Фишеру-Тропшу образуется широкая углеводородная фракция, в которой присутствуют как парафиновые углеводороды, так и олефины и кислородсодержащие соединения. В связи с этим широкую углеводородную фракцию, выходящую со стадии синтеза по Фишеру-Тропшу, предварительно разделяют ректификацией на более узкие углеводородные фракции C₃–C₁₈ и C₁₈₊. Это обусловлено тем, что удалять из более узких фракций олефины и кислородсодержащие соединения технологичнее, чем из широкой: можно подобрать более рациональный режим и катализаторы. Фракцию C₃–C₁₈ подвергают гидрооблагораживанию (гидрированию олефинов и кислородсодержащих соединений), а фракцию C₁₈₊ – восстановлению (гидрированию) олефинов и кислородсодержащих соединений. Продукты этих процессов отличаются от исходного сырья наличием в них преимущественно парафиновых углеводородов.

Фракционирование продуктов с получением товарных моторных топлив. Фракции C₃–C₁₈ и C₁₈₊ после гидрогенизационного облагораживания объединяют и подвергают ректификационному разделению с получением пропан-бутановой, бензиновой и дизельной фракций.

В дальнейшем полученные и обогащенные продукты синтеза по Фишеру-Тропшу перерабатывают аналогично нефтепродуктам для придания им товарных эксплуатационных свойств, отвечающих требованиям соответствующих стандартов. Следует отметить, что продукты синтеза не содержат сернистых соединений и не требуют проведения процессов гидроочистки и гидрообессеривания.

13.2. Технология производства водорода из природного газа

В последнее десятилетие значительно повысился интерес к так называемой водородной энергетике, т. е. к созданию экологически чистых транспортных средств, работающих на водородном топливе. Другое направление использования водорода – химические синтезы аммиака, метанола, диметилового эфира (заменитель дизельного топлива) и других ценных химикалиев. Расширяется применение водорода и в металлургии – при прямом восстановлении железных и других руд.

Общемировое производство водорода (в том числе в виде синтез-газа) составляет 60 млн $\text{м}^3/\text{ч}$, или 130 тыс. т/сутки. Около 1/3 от этого получают в специальных установках для нефтепереработки, наличие водорода в которой позволяет практически из любого по качеству нефтяного сырья производить любые товарные нефтепродукты, еще 1/3 – в виде синтез-газа для химической промышленности. Остальной водород производится (в порядке уменьшения) в металлургии, производстве жиров, текстильной промышленности и фармацевтике.

Одна из перспективных областей применения водорода – в качестве экологически чистого и высокоэнергетического топлива для автомобилей. Пока водород для автомобиля дорог, но он уже используется как ракетное топливо, в частности в ракетных носителях космических кораблей типа «Шаттл» и «Буран».

Производство водорода из природного газа обычно включает четыре стадии: предварительную подготовку газа, получение синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) или сырого водорода, конверсию водяного газа и конечную очистку, главная из этих стадий – производство синтез-газа.

Блок-схема производства водорода из природного газа приведена на рис. 13.2.

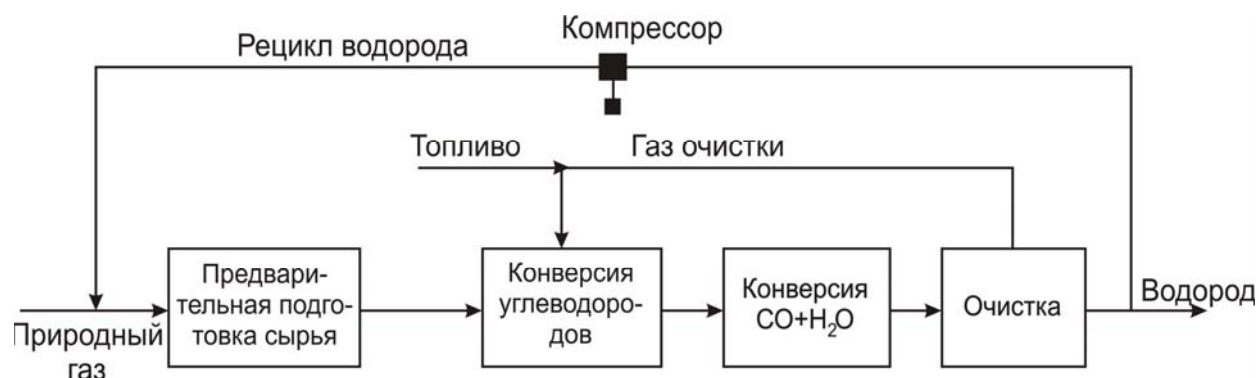


Рис. 13.2. Блок-схема производства водорода из природного газа

Предварительная подготовка природного газа. Природный газ, добытый из скважин, проходит традиционную подготовку (см. разд. 13.1). Следует отметить еще раз, что катализаторы получения синтез-газа чувствительны к отравлению соединениями серы и хлора, металлами, ненасыщенными соединениями и др. Эти примеси должны быть удалены из углеводородного сырья до очень низкого уровня ($< 0,1 \text{ млн}^{-1}$), поэтому в дополнение к традиционным процессам стадия подготовки сырья может включать стадии гидрирования, конвертирующие органическую серу в сероводород, а органические хлориды – в хлористый водород, и стадию адсорбции сероводорода на оксиде цинка.

Получение синтез-газа. Технология получения синтез-газа аналогична описанной выше (см. разд. 13.1).

Конверсия водяного газа. Паровая конверсия оксида углерода, содержащегося в синтез-газе, или конверсия водяного газа, предназначена для дополнительного получения водорода и протекает по реакции:



На старых водородных заводах применяют двухстадийную паровую конверсию оксида углерода, включающую высокотемпературную и низкотемпературную конверсии, максимально снижающие остаточное содержание оксида углерода перед стадией метанирования. В более современных производствах водорода имеется только высокотемпературная конверсия, а оставшееся количество оксида углерода удаляется в процессе очистки (см. ниже).

Катализатор высокотемпературной конверсии типично функционирует при температуре на входе 320–350 °С и отношении пар/газ = 0,4–0,6. Новые катализаторы промотированы медью, которая наряду с повышением активности подавляет побочный в данном случае синтез Фишера-Тропша, имеющий место на железных катализаторах.

Реактор низкотемпературной конверсии работает при температуре на входе ~200 °С, и в нем используются медьсодержащие катализаторы, которые более чувствительны к отравлению серой и недостаточно термостабильны. Низкотемпературная конверсия должна применяться в одной линии вслед за высокотемпературной, чтобы ограничить разогрев по слою катализатора.

В последние годы разработана среднетемпературная конверсия оксида углерода, в которой высоко- и низкотемпературные стадии объединены в одну. Используются катализаторы на основе меди, что позволяет снизить отношение пар/углерод, уменьшить спекание и нежелательные реакции Фишера-Тропша.

Очистка. К основным современным методам очистки и концентрирования водорода относятся [16]:

- низкотемпературная конденсация из водородсодержащего газа метана и этана при температуре –158 °С и давлении 4,0 МПа;
- адсорбционная очистка на цеолитах – очистка *PSA*;

- абсорбционное выделение жидкими растворителями;
- концентрирование водорода диффузией через мембраны.

Наиболее распространена очистка *PSA* (фирма «Юнион Карбайд») – очистка от оксида и диоксида углерода и др. Она основана на принципе носительной диффузии и способности специфических адсорбентов связывать и выделять различные газовые молекулы в зависимости от парциального давления, размеров и полярности. Водород при этом почти не адсорбируется, что обеспечивает его получение в зависимости от количества применяемых адсорберов с чистотой до 99,99 % при давлении, близком к давлению исходного сырья. Обычно получают водород с чистотой 86–90 %.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Почему в настоящее время возникла потребность в производстве синтетических жидких топлив и водорода?
2. Какие стадии включает в себя технология получения синтетических жидких топлив из природного газа?
3. Опишите химизм синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша.
4. Какие катализаторы применяются в процессе Фишера-Тропша? Дайте им краткую характеристику.
5. Опишите химизм получения водорода конверсией водяного газа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переработка природного газа и газового конденсата является важнейшим звеном всего топливно-энергетического комплекса России, определяющим эффективность использования природного углеводородного сырья в целом и вносящим весомый вклад в удовлетворение потребностей страны в топливном газе для энергетических и коммунально-бытовых нужд, моторных топливах, сырье для нефтехимии и других нефтепродуктах.

В соответствии с «Энергетической стратегией России на период до 2020 года» техническая модернизация и реконструкция действующих газоперерабатывающих заводов будут направлены на повышение извлечения ценных компонентов из газа, рост экономической эффективности и экологической безопасности предприятий. В целом объем переработки газа увеличится более чем в 2 раза. В результате углубления переработки углеводородных ресурсов намечаются рост производства моторных топлив, сжиженных газов и технической серы, получения полиэтилена, а также при благоприятной конъюнктуре внешнего рынка – и рост производства метанола. Одновременно в этот период времени планируется в 1,5–2,0 раза увеличить объем использования природного газа (метана) на нетопливные нужды.

Изучение студентами-технологами изложенного в учебном пособии материала позволит поднять уровень их подготовки в области переработки природного газа и газового конденсата до требований современности и сформировать представления о перспективах развития этих процессов в мире и России.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Агаев, Г.А. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов / Г.А. Агаев, В.И. Настека, З.Д. Сеидов. – М.: Недра, 1996. – 301 с.
2. Александров, И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Методы расчета и основы проектирования. – Изд. 3-е, перераб. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
3. Балыбердина, И.Т. Физические методы переработки и использования газа: учеб. для вузов. – М.: Недра, 1988. – 248 с.
4. Бекиров, Т.М. Первичная переработка природных газов. – М.: Химия, 1987. – 256 с.
5. Берлин, М.А., Переработка нефтяных и природных газов / М.А. Берлин, В.Г. Гореченков, Н.П. Волков. – М.: Химия, 1981. – 472 с.
6. Гриценко, А.И. Физические методы переработки и использования газа / А.И. Гриценко, И.А. Александров, И.А. Галанин. – М.: Недра, 1981. – 203 с.
7. Грунвальд, В.Р. Технология газовой серы. – М.: Химия, 1992. – 307 с.
8. Гуревич, И.Л. Технология переработки нефти и газа. Ч. 1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти и газа. – М.: Химия, 1972. – 360 с.
9. Дронин, А.П. Технология разделения углеводородных газов / А.П. Дронин, И.А. Пугач. – М.: Химия, 1975. – 176 с.
10. Изменения в нефтеперерабатывающей промышленности Западной Европы // Экспресс-информация: сер. Переработка нефти и нефтехимия. – 1987. – № 16. – С. 3–9.
11. Кемпбел, Д.М. Очистка и переработка природных газов / Пер. с англ. под ред. С.Ф. Гудкова. – М.: Недра, 1977. – 349 с.
12. Кузнецов, А.А., Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности / А.А. Кузнецов, С.М. Кагерманов, Е.Н. Судаков. – Л.: Химия, 1974. – 344 с.
13. Кузнецов, А.А. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов: справ. пособие / А.А. Кузнецов, Е.Н. Судаков – М.: Химия, 1983. – 224 с.
14. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа: учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 1999. – 568 с.
15. Мановян, А.К. Технологический расчет аппаратуры установок дистилляции нефти и ее фракций: учеб. пособие для вузов. – Астрахань: Изд-во АГТУ, 1998 / А.К. Мановян, Г.В. Тараканов. – 141 с.
16. Мановян, А.К. Технология переработки природных энергоносителей. – М.: Химия, КолосС, 2004. – 456 с.

17. Методы расчета теплофизических свойств газов и жидкостей. ВНИПИнефть, Термодинамический центр В/О «Нефтехим». – М.: Химия, 1974. – 248 с.
18. Мишук, Е.С. Основные тенденции развития энергетики в мире // Академия энергетики. – 2006. – № 6. – С. 4–11.
19. ОСТ 51.65–80. Отраслевой стандарт. Конденсат газовый стабильный. Технические условия. – М.: ВНИИгаз, 1980. – 9 с.
20. Расчеты основных процессов и аппаратов нефтепереработки: справ. / Р.Р. Рабинович, П.М. Рябых, П.А. Хохряков и др.; Под ред. Е.Н. Судакова. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1979. – 568 с.
21. Сарданашвили, А.Г. Примеры и задачи по технологии переработки нефти и газа / А.Г. Сарданашвили, А.И. Львова. – М.: Химия, 1980. – 256 с.
22. Скобло, А.И. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии: учеб. для вузов / А.И. Скобло, Ю.К. Молоканов, А.И. Владимиров, В.А. Щелкунов. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 677 с.
23. Тараканов, Г.В. Глубокая переработка газовых конденсатов / Г.В. Тараканов, А.Ф. Нурахмедова, Н.В. Попадин; Под ред. Г.В. Тараканова. – Астрахань: «Факел», ООО «Астраханьгазпром», 2007. – 276 с.
24. Технология переработки сернистого природного газа: справ. / А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.И. Подлегаев и др.; Под ред. А.И. Афанасьева. – М.: Недра, 1993. – 152 с.

**Критические температура, давление
и фактор ацентричности некоторых газов**

Название	Критическая температура		Критическое давление, МПа	Фактор ацентричности
	°C	К		
Пределные углеводороды				
Метан	−82,60	190,55	4,695	0,0104
Этан	32,28	305,43	4,976	0,0986
Пропан	96,67	369,82	4,333	0,1524
н-бутан	152,01	425,16	3,871	0,2010
изо-бутан	134,98	408,13	3,719	0,1848
н-пентан	196,50	469,65	3,435	0,2539
изо-пентан	187,24	460,39	3,448	0,2223
н-гексан	234,20	507,35	3,072	0,3007
н-гептан	267,00	540,15	2,790	0,3498
н-октан	295,61	568,76	2,535	0,4018
Непредельные углеводороды				
Этен	9,21	282,36	5,131	0,0868
Пропен	91,6	364,8	4,701	0,1405
Бутен-1	146,4	419,6	4,102	0,1906
Пентен-1	191,59	464,74	4,133	0,2925
Гексен-1	230,83	503,98	3,203	0,2367
Гептен-1	264,08	537,23	2,893	0,3466
Октен-1	293,4	566,6	2,686	0,4030
Тиоспирты				
Метилмеркаптан	196,8	470,0	7,38	0,1616
Этилмеркаптан	226,0	499,0	5,60	0,1998
Неорганические соединения				
Кислород	−118,18	154,78	5,18	0,019
Водород	−239,91	33,25	1,322	0,000
Вода	374,2	647,4	225,55	0,348
Гелий	−267,96	5,20	0,234	0,000
Неон	−228,71	44,45	2,775	0,000
Аргон	−122,44	150,72	4,959	−0,002
Криптон	−63,75	309,41	5,60	−0,002
Ксенон	16,59	289,75	5,953	−0,002
Двуоксид серы	157,50	430,65	8,049	0,246
Сероводород	100,40	373,60	9,185	0,100
Азот	−146,89	126,26	3,465	0,040
Двуоксид углерода	31,05	304,2	7,527	0,231
Оксид углерода	−140,22	132,93	3,568	0,093

Фактор сжимаемости простых веществ $Z^{(0)}$

$\begin{matrix} P_{\text{нр}} \\ T_{\text{нр}} \end{matrix}$	0,2	0,6	1,0	1,2	1,6	2,0	2,2	2,6	3,0	3,2	3,6	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
0,80	0,851	0,100	0,164	0,192	0,258	0,318	0,347	0,405	0,461	0,490	0,547	0,605	0,746	0,883	1,017	1,150	1,280
0,85	0,882	0,101	0,165	0,194	0,258	0,316	0,345	0,403	0,459	0,487	0,542	0,597	0,730	0,861	0,990	1,115	1,240
0,90	0,904	0,102	0,167	0,198	0,258	0,316	0,345	0,402	0,458	0,485	0,538	0,591	0,718	0,842	0,966	1,089	1,210
0,95	0,920	0,697	0,176	0,205	0,262	0,321	0,347	0,403	0,457	0,484	0,536	0,587	0,709	0,828	0,847	1,066	1,185
1,00	0,932	0,756	0,291	0,231	0,278	0,329	0,356	0,407	0,458	0,484	0,534	0,582	0,702	0,819	0,932	1,048	1,166
1,05	0,942	0,800	0,609	0,470	0,320	0,350	0,372	0,417	0,466	0,489	0,535	0,580	0,700	0,814	0,923	1,032	1,147
1,10	0,950	0,833	0,691	0,607	0,442	0,402	0,405	0,440	0,484	0,504	0,547	0,589	0,699	0,810	0,916	1,019	1,129
1,15	0,958	0,858	0,746	0,684	0,562	0,484	0,477	0,485	0,513	0,529	0,563	0,600	0,705	0,809	0,911	1,008	1,113
1,20	0,963	0,879	0,788	0,737	0,640	0,568	0,553	0,544	0,554	0,563	0,587	0,618	0,714	0,810	0,907	1,000	1,100
1,25	0,968	0,896	0,820	0,778	0,702	0,636	0,618	0,599	0,598	0,602	0,618	0,643	0,726	0,816	0,907	0,994	1,088
1,30	0,971	0,909	0,846	0,811	0,749	0,691	0,671	0,649	0,642	0,642	0,651	0,668	0,740	0,824	0,910	0,992	1,078
1,40	0,977	0,929	0,883	0,859	0,817	0,777	0,759	0,734	0,720	0,718	0,722	0,734	0,781	0,844	0,921	0,994	1,071
1,50	0,982	0,945	0,909	0,892	0,859	0,831	0,819	0,800	0,790	0,785	0,784	0,790	0,826	0,877	0,934	1,000	1,070
1,60	0,985	0,957	0,930	0,917	0,893	0,872	0,863	0,848	0,840	0,836	0,833	0,835	0,860	0,904	0,953	1,010	1,075
1,70	0,988	0,966	0,946	0,936	0,919	0,903	0,896	0,883	0,875	0,873	0,872	0,874	0,895	0,930	0,972	1,023	1,082
1,80	0,991	0,974	0,958	0,950	0,937	0,926	0,921	0,913	0,908	0,907	0,906	0,908	0,925	0,955	0,993	1,039	1,091
1,90	0,993	0,980	0,968	0,962	0,952	0,944	0,940	0,933	0,930	0,929	0,930	0,934	0,950	0,976	1,010	1,051	1,097
2,00	0,995	0,984	0,975	0,971	0,964	0,959	0,956	0,953	0,952	0,952	0,972	0,956	0,972	0,996	1,027	1,064	1,106
2,50	1,000	0,999	0,998	0,998	0,997	1,000	1,001	1,002	1,006	1,008	1,035	1,018	1,035	1,055	1,079	1,105	1,136
3,00	1,001	1,003	1,005	1,007	1,010	1,014	1,016	1,022	1,028	1,030	1,058	1,041	1,058	1,077	1,100	1,124	1,150
3,50	1,002	1,006	1,011	1,013	1,018	1,022	1,024	1,030	1,036	1,039	1,067	1,051	1,067	1,086	1,105	1,126	1,148
4,00	1,003	1,008	1,013	1,015	1,020	1,024	1,026	1,032	1,038	1,041	1,068	1,053	1,068	1,086	1,104	1,124	1,143

Поправочная функция $Z^{(1)}$ для фактора сжимаемости чистых веществ

$\begin{matrix} P_{np} \\ T_{np} \end{matrix}$	0,2	0,6	1,0	1,2	1,6	2,0	2,2	2,6	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0
0,80	-0,095	-0,044	-0,070	-0,080	-0,110	-0,130	-0,140	-0,160	-0,180	-0,230	-0,260	-0,290	-0,320	-0,350	-0,370
0,85	-0,067	-0,049	-0,080	-0,090	-0,120	-0,140	-0,150	-0,170	-0,180	-0,220	-0,250	-0,280	-0,310	-0,340	-0,360
0,90	-0,042	-0,053	-0,085	-0,100	-0,120	-0,140	-0,150	-0,170	-0,180	-0,210	-0,240	-0,270	-0,300	-0,320	-0,350
0,95	-0,025	-0,100	-0,091	-0,100	-0,120	-0,130	-0,140	-0,150	-0,170	-0,200	-0,220	-0,250	-0,280	-0,310	-0,340
1,00	-0,012	-0,020	-0,080	-0,090	-0,108	-0,123	-0,130	-0,140	-0,150	-0,170	-0,200	-0,230	-0,260	-0,300	-0,330
1,05	0,000	0,005	0,020	0,010	-0,040	-0,070	-0,080	-0,100	-0,110	-0,140	-0,170	-0,200	-0,240	-0,280	-0,310
1,10	0,002	0,016	0,055	0,082	0,082	0,000	-0,020	-0,050	-0,070	-0,100	-0,130	-0,160	-0,210	-0,250	-0,280
1,15	0,004	0,021	0,064	0,093	0,140	0,100	0,070	0,020	0,010	-0,040	-0,080	-0,120	-0,160	-0,200	-0,240
1,20	0,009	0,028	0,069	0,100	0,160	0,170	0,160	0,120	0,070	0,000	-0,040	-0,080	-0,120	-0,160	-0,190
1,25	0,011	0,036	0,066	0,100	0,160	0,190	0,190	0,160	0,120	0,050	0,000	-0,030	-0,070	-0,110	-0,130
1,30	0,013	0,041	0,072	0,100	0,160	0,200	0,200	0,200	0,120	0,100	0,040	0,000	-0,040	-0,070	-0,090
1,40	0,016	0,049	0,082	0,100	0,160	0,190	0,200	0,210	0,200	0,150	0,110	0,070	0,040	0,010	-0,010
1,50	0,017	0,052	0,088	0,100	0,150	0,180	0,200	0,210	0,210	0,200	0,170	0,140	0,110	0,090	0,070
1,60	0,018	0,054	0,080	0,100	0,140	0,170	0,180	0,200	0,210	0,220	0,210	0,190	0,170	0,150	0,140
1,70	0,018	0,054	0,090	0,100	0,130	0,160	0,170	0,190	0,210	0,240	0,250	0,260	0,250	0,240	0,220
1,80	0,018	0,054	0,090	0,100	0,130	0,160	0,170	0,190	0,210	0,260	0,290	0,310	0,320	0,320	0,300
1,90	0,018	0,050	0,090	0,100	0,130	0,160	0,170	0,190	0,210	0,260	0,300	0,350	0,380	0,400	0,400
2,00	0,016	0,050	0,080	0,100	0,120	0,150	0,160	0,190	0,210	0,260	0,300	0,350	0,400	0,430	0,450
2,50	0,010	0,040	0,070	0,080	0,110	0,130	0,150	0,180	0,200	0,250	0,300	0,350	0,400	0,450	0,500
3,00	0,010	0,030	0,060	0,070	0,090	0,110	0,130	0,150	0,170	0,230	0,280	0,340	0,380	0,450	0,500
3,50	0,010	0,030	0,050	0,060	0,080	0,090	0,100	0,120	0,140	0,190	0,240	0,280	0,330	0,380	0,420
4,00	0,010	0,020	0,040	0,050	0,060	0,08	0,090	0,100	0,120	0,160	0,200	0,230	0,270	0,310	0,350

Средние температурные поправки плотности для нефтепродуктов (α)

ρ_4^{20}	α	ρ_4^{20}	α
0,6900–0,6999	0,000910	0,8500–0,8599	0,000699
0,7000–0,7099	0,000897	0,8600–0,8699	0,000686
0,7100–0,7199	0,000884	0,8700–0,8799	0,000673
0,7200–0,7299	0,000870	0,8800–0,8899	0,000660
0,7300–0,7399	0,000857	0,8900–0,8999	0,000647
0,7400–0,7499	0,000844	0,9000–0,9099	0,000633
0,7500–0,7599	0,000831	0,9100–0,9199	0,000620
0,7600–0,7699	0,000818	0,9200–0,9299	0,000607
0,7700–0,7799	0,000805	0,9300–0,9399	0,000594
0,7800–0,7899	0,000792	0,9400–0,9499	0,000581
0,7900–0,7999	0,000778	0,9500–0,9599	0,000567
0,8000–0,8099	0,000765	0,9600–0,9699	0,000554
0,8100–0,8199	0,000752	0,9700–0,9799	0,000541
0,8200–0,8299	0,000738	0,9800–0,9899	0,000522
0,8300–0,8399	0,000725	0,9900–1,0000	0,000515
0,8400–0,8499	0,000712	—	—

Коэффициенты для вычисления энтальпии (в кДж/кг) идеального газа

Название	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>–C</i>	<i>D</i>
Пределные углеводороды				
Метан	154,15290	15,11963	0,05188	59,62359
Этан	58,65376	23,63252	0,41392	56,15437
Пропан	33,65176	26,30922	0,53802	35,57631
н-бутан	34,72480	26,07999	0,54549	39,22206
изо-бутан	27,32378	27,07729	0,58353	2,74336
н-пентан	33,59289	25,99223	0,55033	28,20799
изо-пентан	26,69296	26,83637	0,57405	11,60825
н-гексан	32,73175	30,25447	0,68297	65,81579
н-гептан	31,41125	25,18723	0,54131	18,25260
н-октан	31,98634	25,87043	0,55842	14,73054
Непредельные углеводороды				
Этен	66,94255	18,77095	0,35183	49,12523
Пропен	40,56826	21,93888	0,44978	52,30371
Бутен-1	35,37726	23,15407	0,49134	25,62632
Пентен-1	37,47558	23,31259	0,49494	21,55002
Гексен-1	35,60273	23,77969	0,51083	17,20803
Гептен-1	34,67514	24,05092	0,51980	13,52510
Октен-1	34,22680	24,21321	0,52455	9,37454
Тиоспирты				
Метилмеркаптан	49,86591	10,79162	0,23458	40,90146
Этилмеркаптан	36,14373	15,61743	0,36989	20,49675
Неорганические соединения				
Кислород	82,71766	1,87297	+0,03217	24,37512
Водород	1 429,21352	–1,32200	+0,31627	–167,43587
Вода	170,96329	2,76669	0,00836	44,48478
Гелий	519,18800	0	0	0
Неон	103,00020	0	0	0
Аргон	52,07372	0	0	0
Криптон	24,87078	0	0	0
Ксенон	15,82686	0	0	0
Двуоксид серы	46,50128	3,19009	0,08220	0,87720
Сероводород	87,27366	2,53772	0,011277	25,12460
Азот	99,23018	0,73587	+0,00807	20,16345
Двуоксид углерода	58,62374	5,05157	0,01187	–11,07960
Оксид углерода	97,96085	1,04367	0,00223	24,42043

Поправка на давление $\Delta H^{(0)}$ для энтальпии газов (кДж/кг)

$T_{\text{нр}}$	Поправка на давление при $P_{\text{нр}}$											
	0,2	0,4	0,6	1,0	1,4	1,8	2,2	2,6	3,0	5,0	7,0	9,0
0,80	1,55	18,94	18,94	18,94	18,94	18,94	18,94	18,94	18,94	18,55	18,18	17,76
0,85	1,34	18,24	18,24	18,18	18,14	18,10	18,10	18,10	18,10	17,76	17,43	16,92
0,90	1,13	2,51	17,03	17,68	17,74	17,68	17,60	17,50	17,45	16,97	16,73	16,14
0,95	0,96	2,18	3,61	15,92	16,23	16,30	16,34	16,34	16,34	16,13	15,96	15,55
0,98	0,92	2,05	3,43	14,04	15,05	15,43	15,55	15,60	15,83	15,67	15,55	15,30
0,99	0,88	1,97	3,31	12,98	14,50	15,13	15,25	15,40	15,64	15,51	15,42	15,15
1,00	0,88	1,89	3,18	9,83	13,88	14,73	15,09	15,30	15,48	15,42	15,26	14,94
1,05	0,80	1,67	2,68	5,65	10,63	12,85	13,83	14,19	14,40	14,66	14,58	14,45
1,10	0,71	1,51	2,39	4,61	7,67	10,68	12,12	12,89	13,38	13,98	13,94	13,90
1,15	0,59	1,26	2,05	3,90	6,20	8,67	10,56	11,64	12,20	13,33	13,35	13,40
1,20	0,55	1,13	1,84	3,48	5,23	6,75	8,93	10,22	11,13	12,63	12,86	12,92
1,25	0,50	1,05	1,63	3,06	4,56	6,28	7,84	9,11	10,00	12,00	12,26	12,48
1,30	0,46	0,96	1,51	2,76	4,06	5,53	6,87	8,08	9,05	11,39	11,78	12,06
1,40	0,38	0,80	1,30	2,26	3,35	4,52	5,70	6,66	7,51	10,18	10,81	11,10
1,50	0,38	0,75	1,21	2,05	2,93	3,90	4,82	5,70	6,42	8,88	9,77	10,10
1,60	0,38	0,75	1,13	1,89	2,60	3,39	4,19	4,95	5,57	7,83	8,88	9,26
1,70	0,34	0,67	1,05	1,73	2,34	2,97	3,64	4,28	4,82	6,96	8,00	8,52
1,80	0,29	0,63	0,96	1,55	2,14	2,68	3,27	3,77	4,23	6,29	7,30	7,78
1,90	0,25	0,55	0,80	1,38	1,85	2,39	2,85	3,27	3,64	5,53	6,45	7,00
2,00	0,25	0,50	0,75	1,26	1,76	2,14	2,47	2,89	3,27	4,77	5,57	6,12
2,50	0,17	0,34	0,50	0,80	1,05	1,30	1,55	1,80	1,97	2,81	3,49	3,81
3,00	0,13	0,21	0,29	0,46	0,67	0,84	1,01	1,17	1,30	1,84	2,22	2,43
3,50	0,08	0,17	0,21	0,29	0,42	0,50	0,63	0,71	0,80	1,09	1,26	1,21
4,00	0,04	0,08	0,13	0,17	0,25	0,34	0,38	0,42	0,46	0,59	0,59	0,50

Поправка на давление $\Delta H^{(1)}$ для энтальпии газов (кДж/кг)

$T_{\text{пр}}$	Поправка на давление при $P_{\text{пр}}$											
	0,2	0,4	0,6	1,0	1,4	1,8	2,2	2,6	3,0	5,0	7,0	9,0
0,80	1,84	21,15	21,12	20,86	20,70	20,51	20,40	20,28	20,18	20,31	20,46	20,56
0,85	1,55	19,85	19,73	19,55	19,38	19,38	19,14	19,10	19,10	19,31	19,48	19,73
0,90	1,30	2,97	18,15	18,06	18,00	18,02	17,96	17,96	18,02	18,40	18,56	18,96
0,95	1,05	2,30	4,24	15,95	16,08	16,22	16,26	16,34	16,47	17,49	17,73	18,10
0,98	1,01	2,10	3,78	13,74	14,56	14,96	15,68	15,83	16,08	16,93	17,42	17,82
0,99	0,92	1,88	3,31	12,78	14,19	14,54	15,08	15,34	15,58	16,60	17,13	17,50
1,00	0,84	1,74	2,85	11,14	13,68	14,16	14,44	14,78	15,13	16,50	16,84	17,17
1,05	0,59	1,13	1,68	2,85	7,42	10,26	11,36	12,07	12,53	14,62	15,33	16,00
1,10	0,50	0,92	1,23	1,76	2,89	5,53	8,25	9,38	10,02	12,65	13,83	14,83
1,15	0,38	0,71	0,96	1,34	1,63	2,43	4,52	6,37	7,46	10,58	12,31	13,57
1,20	0,33	0,59	0,84	1,17	1,22	1,55	2,47	3,81	5,07	8,30	10,13	11,73
1,25	0,25	0,55	0,75	1,05	1,09	1,17	1,26	2,14	3,18	6,53	8,30	10,13
1,30	0,13	0,25	0,42	0,71	1,00	1,01	1,14	1,63	2,22	4,65	6,70	8,80
1,40	0,08	0,17	0,25	0,42	0,46	0,50	0,59	0,80	1,05	3,07	4,82	6,96
1,50	0,04	0,04	0,08	0,17	0,17	0,17	0,21	0,29	0,38	1,97	3,60	5,70
1,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,04	-0,04	-0,08	-0,08	1,17	2,69	4,61
1,70	-0,04	-0,04	-0,08	-0,17	-0,21	-0,25	-0,29	-0,38	-0,42	0,46	1,81	3,57
1,80	-0,04	-0,08	-0,13	-0,25	-0,34	-0,42	-0,46	-0,55	-0,84	-0,13	0,96	2,56
1,90	-0,08	-0,13	-0,21	-0,38	-0,55	-0,71	-0,84	-0,88	-0,88	-0,63	0,25	1,63
2,00	-0,08	-0,17	-0,25	-0,42	-0,84	-0,92	-1,05	-1,09	-1,09	-1,09	-0,42	0,75
2,50	-0,13	-0,25	-0,42	-0,71	-0,96	-1,22	-1,47	-1,80	-2,01	-2,31	-2,47	-2,56
3,00	-0,17	-0,34	-0,55	-0,88	-1,22	-1,55	-1,88	-2,22	-2,51	-3,56	-4,40	-5,07
3,50	-0,17	-0,34	-0,55	-0,88	-1,22	-1,55	-1,97	-2,30	-2,64	-4,27	-5,73	-7,00
4,00	-0,17	-0,34	-0,55	-0,88	-1,22	-1,55	-1,93	-2,26	-2,60	-4,32	-6,16	-7,78

Значения коэффициентов D_1 , D_2 , D_3 , D_4

Вещество	Температурная область, °C	D_1	D_2	D_3	D_4
Метанол:					
H ₂ S	–50,56–6,53	–3 397,628	–1,18	76 929,47	613,507
CO ₂	–80,3–72,5	–95,381	–0,034	619,929	19,125
Пропиленкарбонат:					
H ₂ S	–10–100	363,035	0,088	–11 973,51	–60,962
CO ₂	–10–100	–153,742	0,056	2 124,752	29,423
N-метилпирролидон:					
H ₂ S	10–60	–5 497,082	1,555	145 346,3	960,973
CO ₂	71,11–167,67	–413,436	0,111	9 245,006	73,242
	10–167,67	–325,303	0,089	6 675,050	58,170
CO ₂	10–60	–2 350,771	0,659	62 245,56	411,198
	71,11–167,67	–195,025	0,038	5 840,518	33,573
	10–167,67	204,578	0,0428	–7 735,222	–32,842
COS	10–48,89	3 096,739	0,877	–84 494,87	–539,069
	71,11–167,67	52,272	0,0068	–3 405,706	–6,957
	10–167,67	–23,568	–0,0081	–790,176	5,608
Селексол:					
H ₂ S	55–140	478,368	0,113	–16 501,84	–79,989
	0–50	–3 516,25	–1,071	87 704,30	621,717
	0–140	–165,776	–0,0435	2 611,478	30,007
CO ₂	0–45	–7 132,428	–2,162	181 108,7	1 258,857
	50–120	–5 671,782	–1,332	172 115,5	964,532
	100–120	445,630	0,119	–13 856,91	–75,774

Учебное издание

Тараканов Геннадий Васильевич
Мановян Андраник Киракосович

Основы технологии переработки природного газа и конденсата

Учебное пособие

Издание 2-е, переработанное и дополненное

Директор издательства А.В. Гречкин
Редактор А.К. Романенко
Компьютерная верстка И.В. Колесов
Дизайн обложки М.А. Горбунова

Подписано в печать 05.04.2010. Формат 60×84/16.
Гарнитура Times New Roman. Усл. печ. л. 11,16. Уч.-изд. л. 8,84.
Тираж 100 экз. Заказ 302.
Издательство АГТУ.
414025, Астрахань, Татищева, 16