В.В.Николаев
Н.В.Бусыгина
И.Г.Бусыгин

Основные процессы физической и физико-химической переработки газа

Москва
ОАО "Издательство "Недра" 1998

УДК 531.4–621.643
ББК 622.276.6
Н 66

Николаев В.В., Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г.

Н 66 Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. – М.: ОАО "Издательство "Недра", 1998. – 184 с.: ил.

ISBN 5-247-03813-4

Рассмотрены основные процессы очистки природного газа от кислых компонентов (сероводорода, диоксида углерода и меркаптанов) и производство серы методом Клауса. Приведены классификация и технологические схемы установок очистки и разделения углеводородных газов. Изложены основные принципы выбора поглотителей для очистки газа и обоснована стратегия выбора оптимальных технологических режимов. Приведены классификация низкотемпературных процессов разделения углеводородных газов (низкотемпературная конденсация, ректификация, абсорбция и адсорбция) и особенности технологических схем соответствующих установок. Изложены основные этапы получения гелия из природного газа и представлены технологические схемы отечественных установок получения гелиевого концентрата и тонкой очистки гелия.

Для инженерно-технических работников, занимающихся вопросами переработки газа.

Выпущено по заказу предприятия "Оренбурггазпром"

ISBN 5-247-03813-4

© В.В. Николаев, Н.В. Бусыгина, И.Г. Бусыгин, 1998
© Оформление. ОАО "Издательство "Недра", 1998

Введение

Переработка природного газа представляет собой многоплановый комплексный процесс, который осуществляется в условиях непрерывного изменения состава сырья в результате снижения пластового давления при длительной эксплуатации скважин. Изменение состава сырья неизбежно приводит к необходимости реконструкции как промысловых установок комплексной подготовки газа (УКПГ), так и основных процессов на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ).

Наличие стабильной сырьевой базы и растущая потребность в компонентах природного газа в нефтехимической и других отраслях являются основой дальнейшего развития газопереработки. Природный газ представляет собой сложную смесь легких углеводородов и неуглеводородных компонентов, таких как сероводород, меркаптаны, диоксид углерода, азот, гелий и т.п. Соотношение этих компонентов в сырье может изменяться в широких пределах и будет оказывать влияние на выбор поточной схемы газоперерабатывающих заводов и перечень получаемых товарных продуктов. Физическая переработка природного газа в большинстве случаев сводится к сепарации сырьевого газа с целью отделения влаги, механических примесей и углеводородного конденсата, извлечению из отбензиненного газа нежелательных компонентов (сероводород, тиолы, диоксид углерода и т.п.), абсорбционной и адсорбционной осушке и разделению углеводородной части на узкие фракции или индивидуальные компоненты.

При необходимости физическая переработка газа может быть дополнена химической переработкой, что предполагает включение в схемы завода вторичных процессов переработки газа, таких как пиролиз углеводородного сырья, дегидрирование изобутана и получение высокооктановых добавок к моторным топливам, получение серы из сероводорода и т.д. и используется с целью углубления переработки газа и удовлетворения возрастающих потребностей в этих продуктах.

По мере превращения газоперерабатывающей промышленности из топливной в топливно-сырьевую на ГПЗ начали более широко применять низкотемпературные процессы – низкотемпературные абсорбцию, конденсацию и ректификацию. Это

позволило увеличить отбор этана и повысить чистоту получаемых углеводородных продуктов. Кроме того, введение в эксплуатацию новых месторождений со сложным составом пластового флюида позволило путем сочетания традиционных способов осушки и очистки газа с низкотемпературными процессами разделения газовых смесей существенно расширить перечень товарной продукции, получаемой на ГПЗ из природного газа. Так, из природного газа при глубокой переработке получают следующие продукты:

топливный газ высокого давления (метан);

этан – сырье для получения мономеров в производстве пластмасс, для органического синтеза, для получения поверхностно-активных веществ, синтетических материалов и т.п.;

пропан – моторное и коммунально-бытовое топливо, хладагент, сырье для органического синтеза;

изо- и *н*-бутан – сырье для производства высокооктановых добавок к моторным топливам, сырье для производства синтетического каучука, в смеси с пропаном как коммунально-бытовое топливо;

пентан – сырье для производства высокооктановых добавок к моторным топливам и для нефтехимии;

стабильный конденсат – аналог нефти, на 90–95 % состоящий из светлых нефтепродуктов;

сероводород – сырье для производства серы, используемой для производства удобрений, в химической, целлюлозно-бумажной, медицинской промышленности;

сероорганика – одоранты, гербициды, фугициды и т.п.;

диоксид углерода – сырье для фотосинтеза, интенсификатор роста растений, холодильный агент и т.д.;

гелий, применяемый в ракетно-космической технике, при сварке в атмосфере инертного газа, в криогенной технике, медицине, хроматографии и т.д.

Ограниченность природных ресурсов требует вовлечения в процессы газопереработки менее качественного газового сырья с высоким содержанием сероводорода и меркаптанов, с неблагоприятным соотношением сероводорода и диоксида углерода, низким пластовым давлением и т.д. В результате этого возникает необходимость модернизации действующих на ГПЗ установок с использованием накопленного опыта эксплуатации аналогичных установок как в нашей стране, так и за рубежом.

Глава 1

ПОДГОТОВКА ПРИРОДНОГО ГАЗА К ПЕРЕРАБОТКЕ

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СЕПАРАЦИЯ

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

Низкотемпературной сепарацией называют процесс извлечения жидких углеводородов из газов путем однократной конденсации при пониженных температурах с разделением равновесных газовой и жидкой фаз.

Температуру можно понизить за счет изоэнтальпийного или изоэнтропийного расширения газа. Изоэнтальпийное расширение газа осуществляется с использованием дроссельных устройств, а изоэнтропийное – с применением турбодетандеров.

Типичная схема установки низкотемпературной сепарации (УНТС) представлена на рис. 1. Сырой газ со скважин поступает на первую ступень сепарации *1*, где отделяется жидкая фаза (пластовая вода с растворенными ингибиторами и сконденсировавшийся углеводородный конденсат). Отсепарированный газ направляется в рекуперативные теплообменники *2* и *3* для рекуперации холода с дросселированных потоков газа и конденсата. Для предупреждения гидратообразования в поток газа перед теплообменниками впрыскивают моно-, диэтиленгликоль (ДЕГ) или метанол. При наличии свободного перепада давления (избыточного давления промыслового газа) охлажденный газ из теплообменников поступает в расширительное устройство – дроссель или детандер. При отсутствии свободного перепада давления газ направляют в испаритель холодильного цикла, где используется внешний хладагент, например сжиженный пропан. После охлаждения в расширительном устройстве или испарителе газ поступает в низкотемператур-

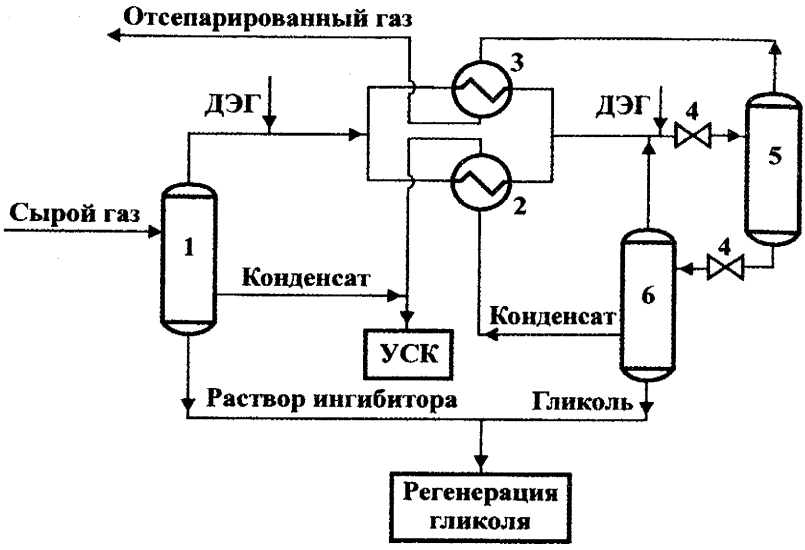


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема установки низкотемпературной сепарации газа

ный сепаратор *5*, где из потока газа отделяются сконденсировавшиеся жидкие углеводороды и водный раствор ингибитора гидратообразования. Газ из сепаратора *5* через теплообменник *2* подается в магистральный газопровод. Жидкая фаза через дроссель *4* поступает в трехфазный сепаратор *6*, откуда газ выветривания эжектором возвращается в основной поток. Водный раствор ингибитора, выводимый снизу сепаратора *6*, направляется на регенерацию, а выветренный конденсат через теплообменник *3* – на стабилизацию на установку стабилизации конденсата (УСК).

Основные факторы, влияющие на процесс НТС

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

Состав сырьевого газа. Чем тяжелее состав исходной смеси (чем больше средняя молекулярная масса газа), тем выше степень извлечения жидких углеводородов. Однако, начиная с некоторого состава (средняя молярная температура кипения около минус 133 °С, молекулярная масса примерно 22), утяжеле-

ние состава исходной смеси практически не оказывает влияния на степень извлечения компонентов C_{5+}.

Для тощих исходных смесей для повышения степени извлечения жидких углеводородов иногда используют метод сорбции в потоке, т.е. осуществляют впрыск в поток исходной смеси стабильного конденсата или других углеводородных жидкостей на некотором расстоянии от сепаратора. Таким образом производится утяжеление смеси, а следовательно, и повышается степень извлечения компонентов C_{5+}.

Влияние температуры. Температуру на установках НТС выбирают исходя из необходимой точки росы для транспортировки газа по трубопроводу в однофазном состоянии.

Для легких газов (средняя молекулярная масса не более 22, средняя молекулярная температура кипения минус 156–133 °С) снижение температуры сепарации от 0 до минус 40 °С обеспечивает существенный рост степени извлечения конденсатообразующих компонентов.

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

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

Влияние давления. Давление сепарации определяется давлением магистрального трубопровода и в пределах обычно используемых давлений (5–7,5 МПа) мало влияет на степень извлечения компонентов C_5 и выше. Более важен свободный перепад давления, позволяющий достигать низких температур сепарации.

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

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

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

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

При одинаковых параметрах (давление и температура) последней ступени охлаждения чем меньше число ступеней сепарации, тем больше выход жидкой фазы и тем меньше содержание углеводородов C_{5+} в товарном газе. Но при одноступенчатой сепарации чрезмерно высоки потери компонентов газа с углеводородным конденсатом. Увеличение ступеней сепарации повышает четкость разделения газовой и жидкой фаз.

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

уменьшение свободного перепада давления вследствие снижения пластового давления;

облегчение состава газа.

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

Таким образом, установки НТС имеют следующие *недостатки*:

снижение эффективности процесса вследствие облегчения состава газа и повышения температуры НТС;

необходимость реконструкции установки с заменой источника холода после исчерпания свободного перепада давления;

необходимость применения ингибитора гидратообразования, что усложняет и удорожает схему процесса по причине введения в схему блока отделения и регенерации ингибитора;

высокие потери целевых компонентов с товарным газом;

относительно низкие степени извлечения газового конденсата для тощих газов.

К *достоинствам* установок НТС можно отнести следующие:

низкие капитальные вложения и эксплуатационные затраты при наличии свободного перепада давления;

одновременно с сепарацией имеет место осушка газа до точек росы, необходимых для транспортировки газа по магистральным газопроводам.

Установки НТС оправдывают себя на начальных стадиях эксплуатации скважин или на небольших месторождениях, когда более сложные установки не успевают себя окупать. Зарубежный опыт свидетельствует о целесообразности замены установок НТС на крупных месторождениях на процессы низкотемпературной конденсации, осуществляемые при существенно более низких температурах (порядка минус 90 – 120 °С) с разделением углеводородных смесей на узкие фракции или индивидуальные углеводороды.

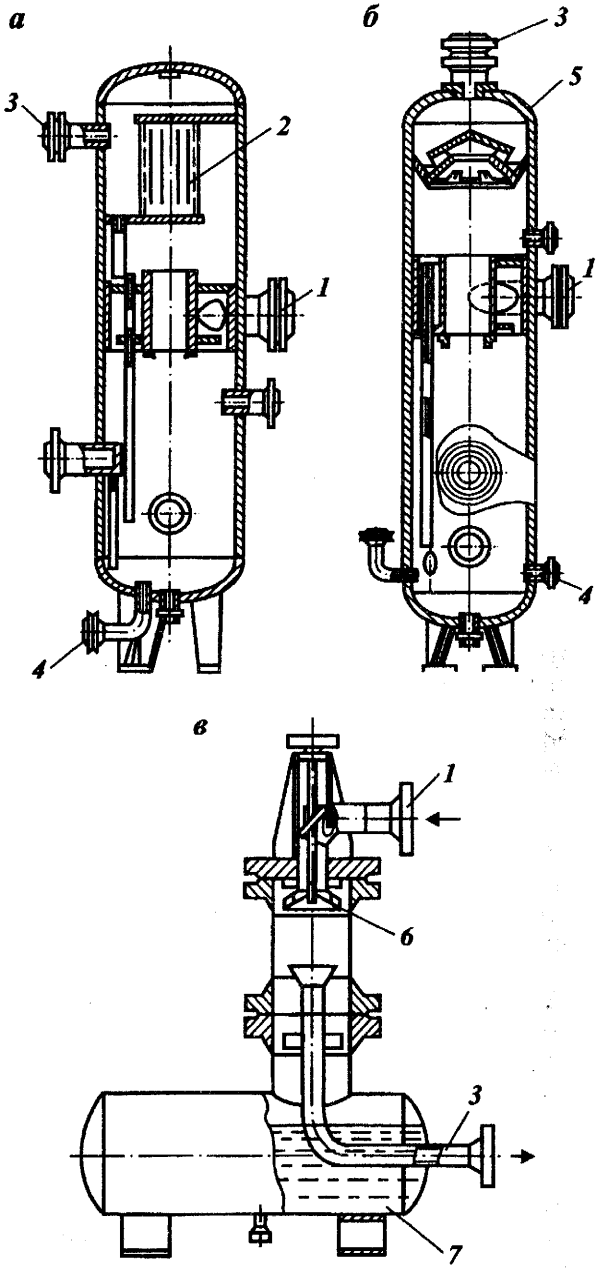
ГАЗОЖИДКОСТНЫЕ СЕПАРАТОРЫ

Газожидкостные сепараторы, используемые на газоперерабатывающих заводах, предназначены для отделения капельной жидкости (влаги, тяжелых углеводородов и примесей ингибиторов). По принципу действия они подразделяются на гравитационные, инерционные, жалюзийные, центробежные, сетчатые и фильтры-сепараторы (рис. 2).

В настоящее время гравитационные сепараторы на ГПЗ практически не используют вследствие их высокой металлоемкости и крупных габаритов. Инерционные более эффективны и компактны, чем гравитационные, но тем не менее уступают по эффективности центробежным и сетчатым сепараторам. Самыми эффективными в процессе очистки газа от капельной жидкости являются фильтры-сепараторы.

Инерционные, жалюзийные и прямоточные центробежные сепараторы уже долгое время широко используются на большинстве ГПЗ. В последние годы наблюдается тенденция увеличения роли фильтров-сепараторов со всевозможными фильтрующими материалами.

Гравитационные сепараторы могут быть вертикальными или горизонтальными. В вертикальном сепараторе поток движется снизу вверх, тяжелая фаза оседает по направлению, противоположному потоку газа. В горизонтальных сепараторах газ движется горизонтально, а тяжелая фаза – сверху вниз, перпендикулярно к потоку. После входа газа в аппарат движение его постепенно переходит от неравномерного к равномерному. Длительность этого перехода называется временем релаксации. Для обеспечения перехода от неравномерного движения к равномерному предусматривают зону выравнивания потока. По данным Гипрокаучука, в вертикальных сепараторах высота этой зоны рекомендуется не менее 0,6 м, в гори-


а
3
2
1
4
б
3
5
1
4
в
1
6
3
7

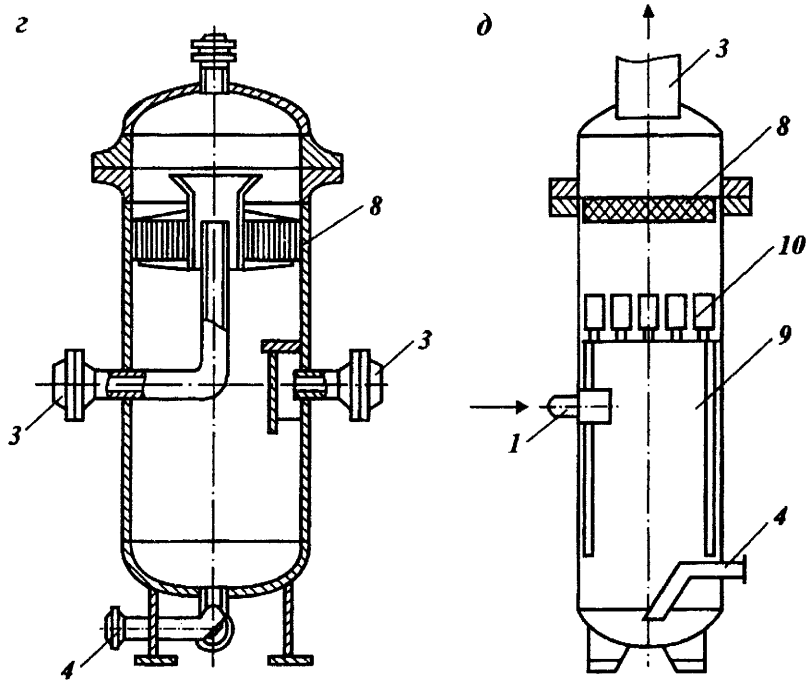


Рис. 2. Механические сепараторы:
а – жалюзийные; *б* – инерционные отбойные; *в* – прямоточные центробежные; *г* – сетчатые; *д* – фильтрационно-сетчатые; *1* – входной патрубок; *2* – жалюзийный отбойник (вертикальный); *3* – патрубок для выхода газа; *4* – патрубок для вывода жидкости; *5* – инерционный отбойник; *6* – регулируемый завихритель; *7* – сборная емкость; *8* – сетчатый отбойник; *9* – гравитационная секция; *10* – фильтрующая ступень

зонтальных – длина зоны осаждения принимается не менее 3 м.

Жалюзийные сепараторы снабжены жалюзийными насадками, представляющими собой пакет криволинейных листов, уложенных на некотором расстоянии друг от друга и образующих криволинейные каналы. Двухфазный поток проходит через криволинейные каналы, где за счет инерционных сил осаждается тяжелая фаза. Эффективность сепарации в значительной степени зависит от равномерности укладки жалюзи в пакете. Для более равномерного распределения газа в сечении отбойной насадки рекомендуется располагать плоскость отбойного пакета на расстоянии, равном не менее половины макси-

мальной ширины отбойного пакета от входного и выходного штуцеров.

В *центробежных сепараторах* на осаждение жидкой фазы большое влияние оказывают следующие факторы: неравномерность распределения поля скоростей газа по сечению аппарата, зависимость траектории частиц тяжелой фазы от их дисперсности и плотности, влияние вторичного уноса осажденной дисперсной фазы и влияние турбулентных пульсаций на процесс осаждения и вторичного уноса. Влияние всех этих факторов чрезвычайно сложно, и поэтому на сегодняшний день не существует общего метода расчета всех этих процессов. На практике для центробежного сепаратора каждого типа экспериментальным путем определяют его эффективность и пропускную способность.

Сетчатые сепараторы для отделения капельной жидкости снабжены сетчатыми насадками, выполненными из разных материалов, – металлическими и синтетическими – с разными плетениями проволочных рукавов и размерами петель. Обычно сетчатая насадка (мат) выполняется из вязаных рукавных сеток, уложенных друг на друга или свернутых в круглый моток. Число слоев сеток в мате 50–70, диаметр проволоки сетки 0,1–0,5 мм, толщина матов (высота насадки) 70–300 мм, удельная поверхность (отношение поверхности проволоки к занимаемому матом объему) 120–1900 $м^2/м^3$, свободный межпроволочный объем 91–99 %, масса насадки на единицу объема 50–530 $кг/м^3$. Сетчатые маты обеспечивают сепарацию частиц жидкости диаметром более 5 мкм, а при двухслойном расположении – и более мелких частиц.

Фильтры-сепараторы обычно применяют в процессах двух- или многоступенчатой сепарации. В волокнистых фильтрующих материалах происходит диффузионная или инерционная коалесценция капельной жидкости. Фильтры такого типа используют обычно после отделения пленочной и крупнодисперсной жидкости – на второй ступени очистки для отделения тонкодисперсной туманообразной жидкости. В трехступенчатом фильтрационно-сетчатом сепараторе (см. рис. 2, *д*) пленочная жидкость отделяется после входного патрубка *1* в гравитационной секции *9* (первая ступень). На второй фильтрующей ступени происходит коалесценция мелкодисперсной жидкости, которая сепарируется от газового потока в третьей ступени – сетчатом отбойнике, установленном выше. Основной недостаток этих сепараторов заключается в том, что диаметр волокон и плотность упаковки существенно влияют на характеристики фильтра.

Глава 2

ОЧИСТКА ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

В настоящее время для очистки газа от кислых компонентов используют следующие способы (рис. 3).

Абсорбционные процессы очистки газа от кислых компонентов подразделяются на три группы в зависимости от природы взаимодействия кислых компонентов газа с активной частью абсорбента.

Процессы химической абсорбции основаны на химическом взаимодействии сероводорода и диоксида углерода с активной частью абсорбента.

В промышленных масштабах из химических абсорбентов нашли широкое применение алканоламины: первичные – моноэтаноламин (МЭА), вторичные – диэтаноламин (ДЭА) и третичные – метилдиэтаноламин, диизопропаноламин (МДЭА, ДИПА), а также растворы щелочи, растворы солей щелочных металлов (поташная очистка – 25–30 %-ный водный раствор K_2CO_3 или Na_2CO_3) и очистка раствором гидроксида железа $Fe(OH)_3$.

Процессы химической абсорбции характеризуются высокой избирательностью по отношению к кислым компонентам и позволяют достигать высокой степени очистки газа от H_2S и CO_2. Сераорганические соединения при использовании растворов аминов извлекаются в небольших количествах только за счет растворения их в жидкой фазе, а в случае, например, использования растворов щелочей, достигается тонкая очистка от сераорганических соединений.

В процессе физической абсорбции извлечение кислых компонентов газа основано на различной растворимости компонентов газа в абсорбенте. В качестве абсорбентов в этих процессах используют смесь диметиловых эфиров полиэтиленгликоля (процесс "Селиксол"), метанол (процесс "Ректизол"),

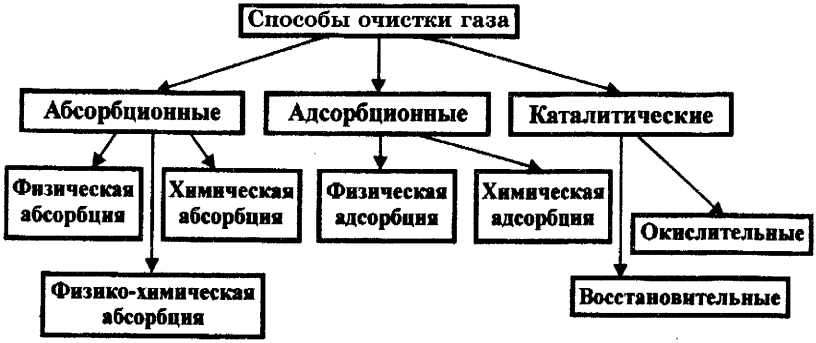


Рис. 3. Способы очистки газа

пропиленкарбонат (процесс "Флюор"), *N*-метилпирролидон (процесс "Пуризол"), трибутилфосфат (процесс "Эстасольван"), смесь метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликолей (процесс "Сепасолв-МПЕ") и др.

В отличие от хемосорбционных способов методом физической абсорбции можно наряду с сероводородом и диоксидом углерода извлекать серооксид углерода, сероуглерод, меркаптаны, а иногда и сочетать процесс очистки с осушкой газа. Поэтому в некоторых случаях (особенно при высоких парциальных давлениях кислых компонентов и когда не требуется тонкая очистка газа) экономичнее использовать физические абсорбенты, которые по сравнению с химическими отличаются существенно более низкими затратами на регенерацию. Ограниченное применение этих абсорбентов обусловлено повышенной растворимостью углеводородов в них, что снижает качество получаемого кислого газа, направляемого обычно на установки получения серы.

В процессах физико-химической абсорбции используют комбинированные абсорбенты – смесь физического абсорбента с химическим. Для этих абсорбентов характерны промежуточные значения растворимости кислых компонентов газа. Эти абсорбенты позволяют достигать тонкой очистки газа не только от сероводорода и диоксида углерода, но и от сераорганических соединений. Наибольшее промышленное применение нашел абсорбент "Сульфинол", представляющий собой смесь диизопропаноламина (30–45 %), сульфолана (диоксида тетрагидротиофена 40–60 %) и воды (5–15 %). В последние годы широко стал внедряться в промышленные процессы абсорбент "Укарсол", разработанный фирмой "Юнион карбайд" (США)

и представляющий собой смесь метилдиэтаноламина, алкиловых эфиров полиэтиленгликоля и воды, а также отечественный аналог этого абсорбента – "Экосорб". Этот абсорбент позволяет проводить селективную очистку газа от сероводорода в присутствии CO_2 при одновременной очистке газа от сераорганических соединений.

Адсорбционные методы очистки газа основаны на селективном извлечении примесей твердыми поглотителями – адсорбентами. При этом извлекаемый компонент может вступать в химическое взаимодействие с адсорбентом (химическая адсорбция) или удерживаться физическими силами взаимодействия (физическая адсорбция). Химическая адсорбция не нашла широкого промышленного применения в газопереработке из-за сложностей, возникающих на стадии регенерации отработанного адсорбента. Физическая адсорбция отличается легкостью регенерации адсорбента и широко используется в промышленных процессах для тонкой очистки газов от сероводорода, диоксида углерода, сераорганических соединений и влаги. В качестве адсорбентов наибольшее распространение нашли активированные угли и синтетические цеолиты.

Преимуществами адсорбционных методов очистки перед абсорбционными являются высокая поглотительная способность адсорбентов даже при низких парциальных давлениях извлекаемых компонентов и возможность сочетать тонкую очистку газа от сероводорода, диоксида углерода и сераорганических соединений с глубокой осушкой газа (например, до точки росы газа по влаге минус 70 °С при очистке и осушке газа на цеолитах).

Недостатками процессов адсорбционной очистки газа являются относительно высокие эксплуатационные затраты и полупериодичность процесса, в связи с чем эти процессы чаще используют для тонкой очистки газа от остаточных количеств кислых компонентов после предварительной очистки методом абсорбции, например, процессу очистки газа на цеолитах предшествует очистка растворами аминов.

Каталитические методы очистки газа от кислых компонентов применяют в тех случаях, когда в газе присутствуют соединения, недостаточно полно удаляемые с помощью жидких поглотителей или адсорбентов (например, сероуглерод, сероксид углерода, сульфиды, дисульфиды, тиофен).

В промышленности нашли применение методы каталитического гидрирования, основанные на взаимодействии сернистых соединений с водородом (гидрирование) или с водяным паром (гидролиз). В результате этих процессов все присутствующие

соединения превращаются в сероводород и соединения, не содержащие серу. В качестве катализаторов в этих процессах используют оксиды кобальта, никеля и молибдена, нанесенные на оксид алюминия. Окислительные методы предполагают проведение реакций каталитического окисления сероводорода в элементарную серу на активном оксиде алюминия или, для процессов очистки от меркаптанов, каталитическое окисление их до дисульфидов (процесс "Мерокс"). Во всех каталитических процессах требуется последующее выделение продуктов каталитического превращения, осуществляемое традиционными методами, например, газ после каталитического гидрирования направляют на очистку от сероводорода раствором моноэтаноламина и т.п.

ОЧИСТКА ГАЗА ОТ СЕРОВОДОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА РАСТВОРАМИ АЛКАНОЛАМИНОВ

Выбор способа аминовой очистки

Хемосорбционные способы, среди которых аминовые являются важнейшими, нашли широкое применение для очистки углеводородных газов от кислых компонентов: сероводорода и диоксида углерода. Каждый из них характеризуется как достоинствами, так и известными недостатками. Названия каждого из этих способов связаны с использованием поглотительного раствора соответствующего амина: МЭА-способ, ДЭА-способ и др. В промышленности для выбора метода значительную роль играет коммерческая и техническая доступность амина, при этом физико-химические характеристики поглотительного раствора также имеют большое значение [11].

МЭА-способ

Для МЭА-способа хемосорбентом является водный раствор моноэтаноламина с содержанием 15–30 % по массе. Более высокие содержания МЭА применяют только при использовании высокоэффективных ингибиторов коррозии. Реакция МЭА с сероводородом и диоксидом углерода протекает по схеме

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 + H_2O \rightleftarrows (HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3)^+ + OH^-; \quad (1)$$

$$H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+; \quad (2)$$

$$(HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3)^+ + HS^- \rightleftarrows (HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3)^+HS^-; \quad (3)$$

$$CO_2 + 2H_2O \rightleftarrows HCO^-_3 + H_3O^+; \quad (4)$$

$$(HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3)^+ + HCO^-_3 \rightleftarrows (HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3)^+ \times \times HCO^-_3. \quad (5)$$

Первичные и вторичные амины (МЭА и ДЭА), в отличие от третичных, способны вступать в непосредственное взаимодействие с CO_2 с образованием карбамата (соли карбаминовой кислоты) по схеме

$$CO_2 + HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 + H_2O \rightleftarrows HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}COO^- + H_3O^+; \quad (6)$$

$$HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}COO^- + H_3O^+ + HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH{-}COO + (HO{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_3)^+ + H_2O. \quad (7)$$

Константы диссоциации МЭА, H_2S и H_2CO_3 в воде равны соответственно: $3{,}2 \cdot 10^{-5}$; $6{,}1 \cdot 10^{-8}$; $4{,}5 \cdot 10^{-7}$. Из этих данных следует обратимость реакций, т.е. прохождение их не до конца, что лимитируется степенью диссоциации.

Растворы МЭА обеспечивают тонкую очистку газа от H_2S и CO_2 в широком диапазоне концентраций. МЭА легко регенерируется, химически стабилен и по сравнению с другими аминами мало поглощает углеводороды.

Существенными недостатками МЭА являются его относительно высокая реакционная способность по отношению к органическим соединениям серы, содержащимся в газе, и высокая коррозионная активность его растворов. Отмечено [11], что реакция МЭА с H_2S может протекать в присутствии следов кислорода с образованием нерегенерируемого соединения – тиосульфата этаноламина:

$$2RNH_2 + 2H_2S + 2O_2 \rightarrow (RNH_2)_2H_2S_2O_3 + H_2O. \quad (8)$$

Кроме того, если в очищаемом газе присутствует CS_2, то реакция с сероуглеродом идет с образованием трудно регенерируемого соединения:

$$2RNH_2 + CS_2 \rightarrow RNHCSSH \cdot NH_2R. \quad (9)$$

Образовавшийся сульфид разлагается при кипячении на 45–50 % с образованием горчичного масла и МЭА:

$$RNHCSH \cdot NH_2R \rightarrow RNH_2 + H_2S + RCNS. \quad (10)$$

Реакция МЭА с сероокисью углерода также идет с образованием трудноразлагаемого соединения:

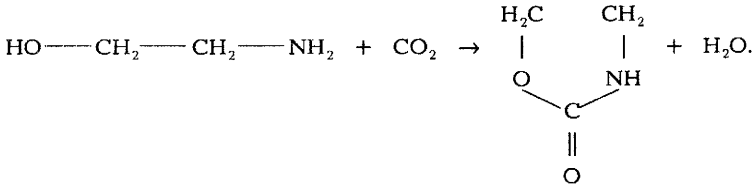
$$2RNH_2 + COS \rightarrow RNHCOSH \cdot NH_2R. \quad (11)$$

При кипячении такое соединение разлагается с образованием лишь 40 % МЭА, участвовавшего в его образовании:

$$RNHCOSH \cdot NH_2R \rightarrow RNH_2 + H_2S + RCNO; \quad (12)$$

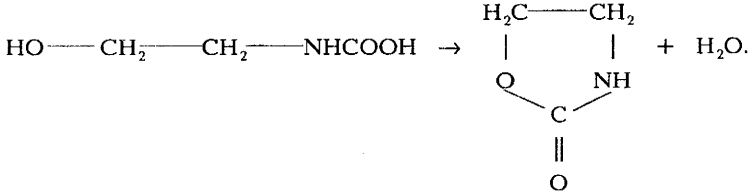
$$2RCNO + H_2O \rightarrow (RNH)_2CO + CO_2. \quad (13)$$

При повышенных температурах МЭА реагирует с CO_2 с образованием неразлагаемых соединений. Сначала образуется оксазолидон-2:



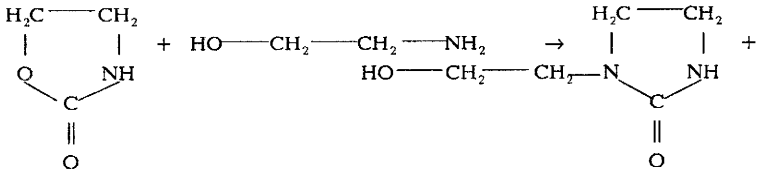
(14)

Он образуется также при медленных превращениях N-оксиэтилкарбаминовой кислоты:

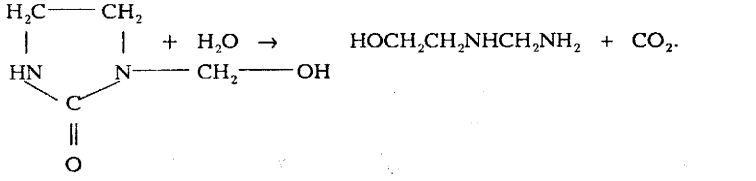


(15)

Далее может протекать целый ряд химических реакций:



(16)



(17)

Продукт реакции (16) – высококипящее, плохо растворимое в воде кристаллическое вещество. Поэтому оно способно забивать аппаратуру. Продукт реакции (17) – хорошо растворимая в воде жидкость, обладающая щелочной реакцией и вызывающая усиленную коррозию оборудования.

МЭА сравнительно легко окисляется сначала с образованием α-аминоальдегида, затем глицина, гликолиевой, щавелевой и, наконец, муравьиной кислот [*11*]. Эти кислоты также приводят к коррозии с образованием нерастворимых солей железа.

Кроме того, при попадании в аминовый раствор органических кислот (нафтеновых – из газового конденсата, жирных – при разложении аминоальдегидов) в абсорбере на первой стадии образуются по реакции (18) аминовые мыла, вызывающие сильное пенообразование. На второй стадии по реакции (19) образуются малорастворимые амиды карбоновых кислот [8]:

$$RCO_2H + (HOC_2H_4)NH_2 \rightarrow RCO^-{}_2[H_2N(C_2H_4OH)]^+; \qquad (18)$$

$$RCO^-{}_2[H_2N(C_2H_4OH)]^+ \rightarrow RCONH(C_2H_4OH) + H_2O. \qquad (19)$$

Амиды карбоновых кислот практически не подвергаются регенерации и выпадают из растворов насыщенного и регенерированного аминов в зонах охлаждения, т.е. образуют твердые осадки на внутренних поверхностях теплообменников. Кроме того, растворы амидов также являются одной из причин вспенивания в абсорбере. В отношении превращений (18), (19) растворы МЭА более реакционноспособны, чем растворы других аминов. Это является одним из недостатков МЭА как абсорбентов H_2S и CO_2.

Температурные условия регенерации растворов МЭА ограничены, с одной стороны, достаточно высоким давлением насыщенных паров (большой унос), ускорением побочных реакций и, с другой, – трудной регенерируемостью из-за низкой константы диссоциации сульфида МЭА и других соединений при относительно низких температурах. Этим, в свою очередь, обусловлена относительно высокая остаточная концентрация H_2S и CO_2 в регенерированном растворе МЭА.

ДЭА-способ

Наиболее часто диэтаноламин применяют в качестве хемосорбента в виде водного раствора с массовой долей 25–30 %. Реакции ДЭА с H_2S и CO_2 аналогичны приведенным выше уравнениям (1)–(19). Скорость реакций ДЭА ниже, чем

МЭА, кроме того, продукты реакции ДЭА с COS и CS_2 практически полностью гидролизуются до H_2S и CO_2. Поэтому растворы ДЭА в отличие от МЭА обеспечивают тонкую очистку газа в присутствии COS и CS_2. ДЭА химически стабилен в условиях очистки газа, сравнительно легко регенерируется и имеет низкое давление насыщенных паров. Раствор ДЭА вспенивается в меньшей степени, чем раствор МЭА, так как и абсорбция, и десорбция проводятся при относительно более высокой (на 10–20 °С) температуре, чем при работе с раствором МЭА.

Недостатками ДЭА-способа по сравнению с МЭА-способом являются более низкая поглотительная способность раствора и высокий удельный расход абсорбента.

Таким образом, наиболее важными *преимуществами* ДЭА-способа по сравнению с МЭА-способом являются:

обеспечение тонкой очистки газов в присутствии COS, CS_2 и тяжелых углеводородов;

легкое регенерирование насыщенного абсорбента вследствие меньшей прочности химических связей образующихся соединений;

диэтаноламин имеет более низкое давление насыщенных паров, что обеспечивает меньшие потери с кислым газом в десорбере;

абсорбция проводится на 10–20 °С выше, чем в МЭА-процессе, что позволяет предотвратить вспенивание раствора при очистке газа с повышенным содержанием тяжелых углеводородов.

Продукты разложения ДЭА и негидролизуемые соединения, образующиеся в результате протекания побочных реакций, так же как и в МЭА-способе, выводятся из системы путем фильтрации части (около 10 % по массе) рециркулирующего раствора через слой активированного угля или асбеста.

Французская фирма NSPA существенно усовершенствовала ДЭА-способ, что позволило увеличить массовую долю ДЭА в поглотительном растворе до 40 % и степень насыщения амина кислыми газами до 1,1 моль/моль. Поэтому усовершенствованный NSPA ДЭА-способ широко применяется в настоящее время при очистке высокосернистых газов.

МДЭА/ДЭА-способ

Целям улучшения технико-экономических показателей процесса очистки газа от кислых компонентов за счет, главным образом, сокращения эксплуатационных затрат служит моди-

фикация ДЭА-способа с использованием водного раствора смеси метилдиэтаноламина (МДЭА) и диэтаноламина (ДЭА). Установлено [25], что оптимальное содержание ДЭА в смеси составляет 30–50 %. Использование смешанного поглотителя указанного состава позволяет в 1,5–2 раза снизить удельное орошение по сравнению с чистым раствором ДЭА, а также варьировать соотношение ДЭА/МДЭА в поглотительном растворе в зависимости от поставленной задачи по степени очистки газа.

Кроме того, использование в смеси абсорбентов до 50–70 % значительно менее коррозионно-активного МДЭА также благоприятствует экономике процесса в целом. В настоящее время МДЭА/ДЭА-способ успешно применяется на Оренбургском ГПЗ и более подробно описан ниже.

Способ "ДИПА"

В указанном способе в качестве хемосорбента используется диизопропаноламин (ДИПА) в водном растворе с содержанием до 40 %. ДИПА обеспечивает тонкую очистку газа от H_2S (до 1,5 мг/м^3) и CO_2 (до 0,01 %) при низкой растворимости в нем углеводородов. При этом извлекается до 50 % COS и RSR [11].

ДИПА с CO_2, COS и RSR образует легкорегенерируемые соединения. Потери ДИПА при регенерации примерно вдвое меньше, чем МЭА. При использовании в качестве абсорбента растворов ДИПА практически отсутствует коррозия аппаратуры. Тепловой эффект реакции ДИПА с CO_2 и H_2S ниже, чем для МЭА, и поэтому расход пара при регенерации ниже. Существенным недостатком ДИПА является его высокая стоимость. Однако последнее не помешало широкому использованию этого способа за рубежом.

Способ "Экономин"

В этом способе в качестве хемосорбента используется дигликольамин (ДГА) с массовой долей в водном растворе 60–65 %. ДГА – это фирменное название 2-этокси(2′-амино)этанола: $HO–CH_2–CH_2–O–CH_2–CH_2–NH_2$.

ДГА обеспечивает тонкую очистку газа от H_2S (ниже 5,7 мг/м^3) и CO_2 (ниже 0,01 % по объему). При взаимодействии ДГА с CO_2, COS, CS_2 и меркаптанами образуются легкорегенерируемые соединения. По сравнению с МЭА и ДЭА ДГА обладает существенно более высокой способностью извлекать меркаптаны. Степень насыщения раствора кислыми компонен-

Таблица 1

Показатель	МЭА-способ	ДГА-способ
Мощность установок, млрд. $м^3$/год	1,25	1,25
Расход циркулирующего раствора, $м^3$/ч	162	126
Поглотительная способность раствора, $м^3/м^3$	30,0	41,1
Содержание в очищенном газе:		
H_2S, мг/$м^3$	25,7	25,7
CO_2, % по объему	0,01	0,01
Расход пара, т/ч	23,0	18,2

тами газа может достигать 0,5 моль/моль ДГА, что примерно на 20 % больше, чем для МЭА. *Недостатком* ДГА является его высокая стоимость и сравнительно большие потери при эксплуатации. Сравнительные показатели МЭА-установок, модифицированных в ДГА-установки [11], приведены в табл. 1.

ТЭА-способ

Триэтаноламин (ТЭА), в отличие от первичных и вторичных аминов, абсорбирует CO_2 физически. Однако изотерма абсорции (рис. 4) имеет характер кривой насыщения [42].

Последнее позволяет резко снизить парциальное давление CO_2 в газе при контакте с раствором третичного амина – ТЭА. Процесс регенерации осуществляется ступенчатым испарением. Растворы третичных аминов (45–53 % по массе) характеризуются низкой абсорбционной способностью по отношению к углеводородам. В этом состоит главное достоинство растворов ТЭА как абсорбентов CO_2 при низком содержании H_2S в газе.

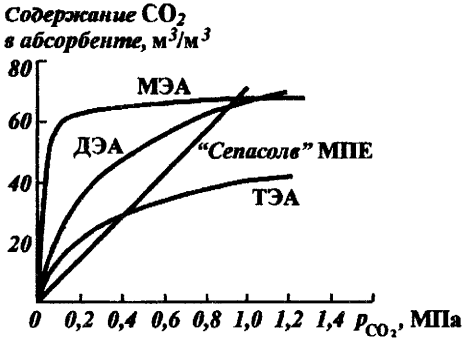


Рис. 4. Зависимость равновесного содержания CO_2 в абсорбенте от его парциального давления p_{CO_2} при концентрации МЭА 4,1 моль/моль и 60 °С; ДЭД 4,5 моль/моль и 70 °С, ТЭД 4,5 моль/моль, "Сепасолв" МПЕ 0 °С

Способ-ТЭА применяется в Людвигсхавене (Германия) для снижения содержания CO_2 в синтез-газе от 33,7 до 2,0 % по объему при содержании H_2S 0,1 % по объему под давлением 7 МПа. В дальнейшем газ подвергается доочистке с применением алкацидного способа.

Способы ДЭТА и ЭДА

Эти способы, в которых для хемосорбции CO_2 и H_2S применяются полиамины, преимущественно используют для очистки газов нефтепереработки, например для очистки коксового газа. Растворы диэтилентриамина (ДЭТА) и этилендиамина (ЭДА) обладают значительно большей скоростью хемосорбции CO_2 и обеспечивают более глубокую очистку газов от CO_2 (до 0,01 % по объему) по сравнению с моноаминами. Кроме того, в соответствии со стехиометрией их поглотительная способность существенно выше. Так, для ДЭТА она составляет 1,5 моль/моль амина при концентрации в растворе 3,3 моль/л [29].

Наличие в коксовом газе цианистого водорода создает трудности в эксплуатации установок МЭА-очистки и значительно понижает ее качество, подчас приближая содержание сероводорода в очищенном газе к 2 г/см^3. В таких случаях более эффективным абсорбентом сероводорода может стать ЭДА, чьи реакции с основными кислыми компонентами протекают следующим образом:

$$NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 + 2H_2S \rightarrow$$

$$\rightarrow {}^{-}HS^{+}NH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}H_3N^{+}HS^{-}; \qquad (20)$$

$$NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow$$

$$\rightarrow {}^{-}HCO_3{}^{+}NH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}H_3N^{+}HCO_3{}^{-}. \qquad (21)$$

Наличие двух аминогрупп в одной молекуле ЭДА, в отличие от МЭА, предопределяет высокую хемосорбционную емкость раствора ЭДА. Результаты экспериментальных испытаний [23] показали, что поглотительная способность ЭДА по отношению к сероводороду почти в два раза выше, чем МЭА. Однако в присутствии CO_2 эффективность улавливания H_2S раствором ЭДА снижается. При концентрации CO_2 в растворе до 0,4 моль/моль и суммарной концентрации H_2S и CO_2 до 0,7 моль/моль парциальные давления H_2S и CO_2 достигают при 20 °С 0,37 и 0,01, а при 40 °С – 1,35 и 0,03 МПа соответственно.

Реакция ЭДА с цианистым водородом протекает по схеме

$NH_2–CH_2–CH_2–NH_2 + HCN + H_2S + 0{,}5O_2 \rightarrow$

$\rightarrow {}^{-}NCS^{+}NH_3–CH_2–CH_2–NH_2 + H_2O.$

Образующийся роданид относительно легко перегруппировывается в этиленмочевину, которая выделяется из раствора в виде товарного продукта. Наиболее существенным *недостатком* полиаминов как хемосорбентов является их крайне высокая коррозионная активность, что требует применения специального оборудования из нержавеющей стали или высокоэффективных ингибиторов коррозии.

Способ "Амизол"

Этот способ основан на применении в качестве хемосорбента раствора МЭА или ДЭА в метаноле. Такой абсорбент поглощает H_2S, CO_2, меркаптаны, углеводороды и воду. Абсорбция ведется при 35 °С, а регенерация при 80 °С. Это обусловливает низкий расход теплоты на регенерацию по сравнению с водными растворами аминов. Процесс изучен [29] при давлении 3 МПа, при этом достигнута высокая степень очистки H_2S (0,3 ppm), COS (0,1 ppm), CO_2 (10 ppm). Побочные реакции аминов с CO_2 и COS в метанольном растворе идут в 10 раз медленнее, чем в водном растворе МЭА, и в 100 раз медленнее, чем в водном растворе ДЭА. Коррозия оборудования при этом практически отсутствует.

Недостатком способа является большой унос паров метанола. Однако очистка газа водой после абсорбера дает возможность практически полностью улавливать метанол.

Выбор параметров абсорбционной очистки

Выбор амина. В соответствии с рекомендациями [11] при выборе параметров абсорбционной очистки следует иметь в виду два основных механизма абсорбции углекислого газа. Большая часть CO_2 поглощается растворами МЭА и ДЭА с образованием карбамата с достижением степени поглощения 0,5 моль/моль. Превращение карбаматной структуры в бикарбонатную с последующим протеканием кислотно-основной реакции позволяет достичь степени поглощения 1 моль/моль. При этом повышается равновесная концентрация CO_2 в газовой фазе за счет замедления скорости хемосорбции. С третичными аминами взаимодействие CO_2 по карбаматному типу невозможно из-за отсутствия подвижного атома водорода у азота,

что обусловливает селективное извлечение CO_2 в присутствии H_2S.

Если в очищаемом газе присутствуют COS и CS_2, то использовать первичные амины (МЭА) нецелесообразно вследствие образования и накопления в абсорбенте нерегенерируемых и труднорегенерируемых соединений.

В целом первичные амины более реакционноспособны и равновесное давление CO_2 и H_2S над их растворами ниже, чем над растворами вторичных аминов. Поэтому при общем избыточном давлении ниже 0,7 МПа применяют только первичные амины.

Предельно допустимая поглотительная способность абсорбента ограничивается как нормами допустимой коррозии аппаратуры, так и предельно допустимой теплотой хемосорбции. Коррозионные ограничения на концентрацию первичных аминов в растворе составляют 0,5 моль/л; вторичных аминов – 0,85 моль/л. Наконец, теплота реакции кислых газов с первичными аминами на 25 % выше, чем со вторичными аминами, что определяет для каждого из аминов свои критические ограничения при очистке газов с высоким содержанием кислых компонентов.

Из-за отмеченных выше различий в теплоте реакции с кислыми компонентами первичные амины регенерируются труднее и требуют большего расхода пара на регенерацию, чем вторичные и третичные.

Эффективность удаления меркаптанов из газовых смесей зависит от их свойств. Так, по данным [11], метилмеркаптан в МЭА- и ДЭА-способах извлекается из газа на 35–45 %; этилмеркаптан – 10–15 %; пропилмеркаптан – 0,1 %.

Выбор концентрации раствора амина. Использование аминовых растворов высоких концентраций дает возможность уменьшить объем циркулирующего раствора и вследствие этого сократить затраты на перекачку раствора, однако приводит к ряду нежелательных явлений:

повышается количество поглощенных кислых компонентов в единице массы раствора, что приводит к чрезмерному повышению температуры амина за счет увеличения суммарного теплового эффекта;

повышается температура кипения раствора, а следовательно, увеличивается расход пара на регенерацию;

увеличивается вязкость раствора, вследствие чего снижаются коэффициенты массо- и теплопередачи и повышаются энергозатраты на циркуляцию раствора. Более того, вязкие растворы аминов проявляют большую склонность к вспениваю;

увеличивается упругость паров аминового раствора, что приводит к возрастанию потерь за счет испарения;

концентрированные растворы алканоламинов имеют большую растворяющую способность по отношению к углеводородным компонентам газа, что одновременно приводит к выделению дополнительного количества теплоты в абсорбере и повышению нагрузки на экспанзер.

Оптимальная массовая доля (в %): МЭА 12–25; ДЭА 20–30; МДЭА 30–50.

Требования по остаточному содержанию кислых компонентов в регенерированных аминах определяются природой используемого амина и устанавливаются в пределах: для МЭА – 0,1 моль/моль; для ДЭА – 0,02 моль/моль; для МДЭА – 0,03 моль/моль.

Влияние температуры абсорбции. Понижение температуры абсорбции приводит к повышению извлечения целевых компонентов, но снижает селективность процесса вследствие возрастания растворимости углеводородов в аминовых растворах и увеличивает вероятность гидратообразования.

Повышение температуры увеличивает селективность процесса по отношению к кислым компонентам, но может привести к возрастанию остаточного содержания кислых компонентов в очищенном газе. Кроме того, повышение температуры приводит к увеличению влагосодержания очищенного газа, что повышает расход гликоля на его осушку и увеличивает энергозатраты на регенерацию осушителя.

Степень влияния температуры на селективность процесса определяется природой амина и в большей степени заметна при использовании третичных аминов. Влияние температурного фактора на *селективность* МДЭА-очистки сырого газа от кислых компонентов связана с различным характером взаимодействия третичного амина с углекислым газом. Если первичные и вторичные амины способны быстро напрямую реагировать с CO_2 с образованием карбамата (соли замещенной карбаминовой кислоты), то третичные амины, у которых нет подвижного атома водорода в аминовой группе, не могут образовывать карбаматы, а образование карбоната и бикарбоната лимитируется медленной стадией образования и диссоциации угольной кислоты. Взаимодействие H_2S с *любыми аминами* протекает с образованием гидросульфида и сульфида мгновенно. Повышение температуры до некоторого предела (до 70 °С) будет прежде всего сказываться на образовании малоустойчивой угольной кислоты, что и приводит к значительному снижению степени извлечения CO_2. Степень извлечения H_2S

при этом тоже понижается, хотя и в меньшей степени, чем CO_2.

$$2R_3N + H_2CO_3 \rightleftarrows (R_3NH)_2CO_3;$$

$$(R_3NH)_2CO_3 + H_2CO_3 \rightleftarrows 2(R_3NH)HCO_3;$$

$$2R_3N + H_2S \rightleftarrows (R_3NH)_2S;$$

$$(R_3NH)_2S + H_2S \rightleftarrows 2(R_3NH)HS;$$

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3.$$

Влияние давления. Повышение давления при неизменных температуре и концентрации амина увеличивает степень очистки газа от кислых компонентов, так как возрастает движущая сила процесса. Поэтому если необходимо очищать газ низкого давления, то целесообразно предварительно компримировать его. Обычно очистку газа растворами аминов осуществляют при давлении от 2 до 7 МПа.

Селективное извлечение сероводорода в присутствии CO_2

На действующих промышленных установках наибольшее распространение получили схемы с использованием в качестве абсорбента МЭА, ДЭА и МДЭА либо смеси ДЭА с МДЭА, как это реализовано на Оренбургском ГПЗ.

Использование в качестве абсорбента водных растворов смеси МДЭА и ДЭА обеспечивает выполнение всех требований к очищенному газу и имеет много достоинств. Замена ДЭА на смесь ДЭА и МДЭА снижает эксплуатационные расходы за счет более низкой стоимости отечественного метилдиэтаноламина по сравнению с импортным диэтаноламином.

Анализ работы установки аминовой очистки Оренбургского ГПЗ показал, что использование в качестве абсорбента водных растворов смеси МДЭА и ДЭА в указанном режиме обеспечивает выполнение требований к очищенному газу, но при низком соотношении H_2S : CO_2 в сыром газе, подаваемом на очистку, не дает возможности получить кислый газ с относительно высоким содержанием H_2S.

Температурный режим работы установки аминовой очистки характеризовался следующими параметрами: поток амина на 25-ю тарелку – 50÷60 °С, поток амина на 16-ю тарелку – 83÷99 °С, т.е. температура абсорбции колебалась в пределах 67–79 °С.

Проведенные исследования и расчет показали, что в некоторых случаях, когда очищенный газ не предполагают подвергать низкотемпературной переработке, а следовательно, не установлены жесткие требования по содержанию CO_2, более целесообразно применять раствор МДЭА, имеющий ряд достоинств:

1. Использование МДЭА-абсорбента (вместо смеси ДЭА и МДЭА) дает возможность селективного извлечения H_2S в присутствии CO_2 и, следовательно, увеличения доли H_2S в кислом газе.

2. Взаимодействие третичного МДЭА с карбоновыми кислотами, компонентами ингибиторов коррозии, останавливается на стадии образования аммонийной соли, легко разлагающейся в зоне регенерации на исходные соединения. Взаимодействие же МЭА и ДЭА с высшими карбоновыми кислотами протекает до образования малорастворимых амидов карбоновых кислот по реакциям

$$RCO_2H + (HOC_2H_4)_2NH \rightarrow RCO^-{}_2[H_2N(C_2H_4OH)_2^+ \rightarrow$$

$$\rightarrow RCON(C_2H_4OH)_2 + H_2O.$$

Амиды практически не подвергаются регенерации и выпадают из растворов насыщенного и регенерированного аминов в зонах охлаждения, т.е. образуют твердые осадки на внутренних поверхностях теплообменников. Кроме того, растворы амидов являются одной из причин вспенивания в абсорбере.

3. Продукты взаимодействия ДЭА с меркаптанами, компонентами сырого газа, образуются по реакции

$$RSN + (HOC_2H_4)^-{}_2NH \rightarrow RS^-[H_2N(C_2H_4OH)^-{}_2$$

и обладают свойствами ПАВ, стабилизирующих пены; МДЭА образует с меркаптанами менее устойчивые соли аммонийной природы, чье участие в стабилизации пены сведено к минимуму.

4. МДЭА обладает более высокой термической стабильностью и меньшей коррозионной активностью растворов по сравнению с ДЭА.

В связи с этим были проведены исследования по установлению оптимального технологического режима процесса МДЭА-очистки и выявлению зависимости степеней проскока CO_2 от условий процесса и содержания кислых компонентов в сыром газе (при изменении соотношения газов ОГКМ и КГКМ).

Рассчитаны термодинамические характеристики процессов хемосорбции и десорбции компонентов кислого газа. Связь

константы равновесия для реакции образования угольной кислоты (отвечающей наиболее медленной стадии связывания CO_2 раствором МДЭА) с равновесными концентрациями компонентов очищенного газа позволяет вывести зависимости степени проскока CO_2 γ (где $\gamma = C_{вых}/C_{вх} \cdot 100\,\%$) от соотношения газов ОГКМ и КГКМ в исходной смеси, т.е. от концентрации CO_2 в неочищенном газе. Это обусловлено тем обстоятельством, что именно обратимая реакция

$$H_2O + CO_2 \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad (22)$$

при последовательном протекании процессов (22) → (23) и (22) → (24)

$$2R_3N + H_2CO_3 \rightarrow (R_3NH)_2CO_3; \qquad (23)$$

$$(R_3NH)_2\,CO_3 + H_2CO_3 \rightarrow 2(R_3NH)HCO_3 \qquad (24)$$

является источником химически несвязанного CO_2 на выходе.

Пренебрегая незначительным изменением концентрации угольной кислоты при изменении соотношения газов ОГКМ и КГКМ, получили [2] выражение для отношения степеней проскока CO_2 для неочищенных газов различного состава:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = \frac{C_{1(вх)} * \sqrt{\dfrac{C_{1(вх)}}{C_{2(вх)}}}}{C_{2(вх)}},$$

где C_1, C_2 – мольные концентрации (входящие) для неочищенного сырья различного состава.

Расчеты, выполненные на основе обнаруженной закономерности [8], представлены на графике (рис. 5), откуда следует,

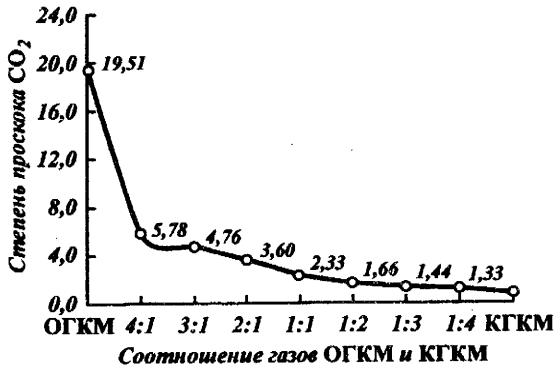


Рис. 5. Отношение степени проскока CO_2 смеси ОГКМ – КГКМ к степени проскока для чистого КГКМ

что по мере перехода к смесям неочищенного газа, обогащенного газом ОГКМ, значение степени проскока CO_2, т.е. селективность МДЭА-очистки, все более увеличивается. В частности, при прочих равных условиях абсорбции степень проскока CO_2 γ для смеси ОГКМ – КГКМ = 4 : 1 больше таковой величины для чистого КГКМ в 5,78 раза. Представленные расчетные значения подтверждаются экспериментальными результатами по составам кислого газа, полученного на основе сырья чистого КГКМ [32].

Опыт эксплуатации установок ДЭА-очистки показывает [5], что на селективность извлечения H_2S в присутствии CO_2 чрезвычайно большое влияние оказывают точный выбор числа тарелок в абсорбере и время контакта газа с абсорбентом. При малом времени контакта не достигается требуемая степень очистки газа от H_2S, а при большом времени контакта увеличивается количество поглощенного диоксида углерода, что приводит к снижению селективности процесса. Оптимальное время контакта необходимо подбирать индивидуально для сырья каждого типа.

Схемы процесса очистки газа водными растворами этаноламинов

На рис. 6 представлена однопоточная схема очистки газа растворами этаноламинов. Поступающий на очистку газ и аб-

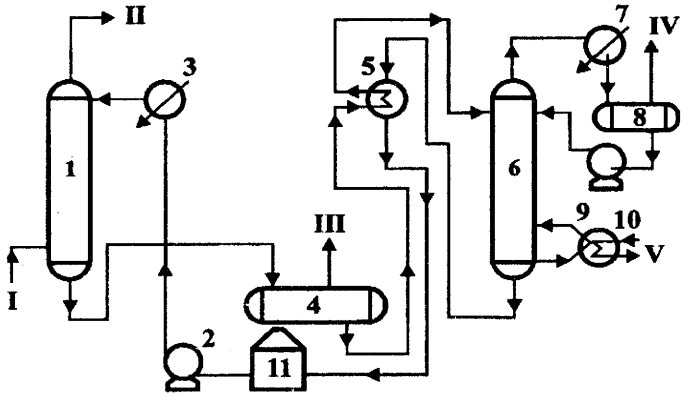


Рис. 6. Схема основной однопоточной очистки газа растворами этаноламинов:
I – газ на очистку; *II* – очищенный газ; *III* – экспанзерный газ; *IV* – кислый газ; *V* – водяной пар; *1* – абсорбер; *2, 9* – насосы; *3, 7* – холодильники; *4* – экспанзер; *5* – теплообменник; *6* – десорбер; *8* – сепаратор; *10* – кипятильник; *11* – емкость регенерированного амина

сорбент подаются в абсорбер противотоком. Насыщенный кислыми компонентами газа раствор с низа абсорбера подается в верхнюю часть десорбера, предварительно подогреваясь в теплообменнике регенерированным раствором амина. Последний, в свою очередь, дополнительно охлаждаясь водой или воздухом, подается на верх абсорбера. Кислый газ из десорбера охлаждается для конденсации водяных паров, а конденсат-флегма непрерывно возвращается обратно в систему для поддержания заданной концентрации раствора амина. Обычно в схеме предусмотрен экспанзер (выветриватель), где за счет снижения давления насыщенного раствора выделяются физически растворенные в абсорбенте углеводороды. Экспанзерный газ после очистки используется в качестве топливного или компримируется и подается в поток исходного газа.

Широкое распространение в промышленности [34] получила схема с двухпоточной подачей в абсорбер регенерированного раствора одинаковой степени регенерации (рис. 7). 70–80 % раствора подается в середину абсорбера, а остальное количество – на верх. Это позволяет снизить энергию на перекачку раствора, уменьшить металлоемкость абсорбера (верхняя часть меньшего диаметра), а также повысить степень извлечения COS за счет подачи среднего потока раствора с более высокой температурой и осуществления реакции гидролиза COS.

Для очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов применяется схема, сходная с предыдущей (см. рис. 7),

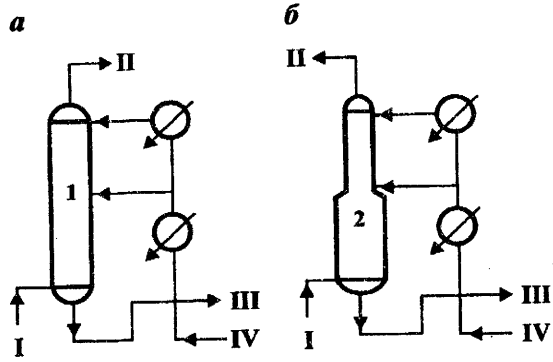


Рис. 7. Схема аминовой очистки газа с раздельными потоками подачи регенерированного раствора с обычным абсорбером (*а*) и абсорбером с переменным сечением (*б*):
I – газ на очистку; *II* – очищенный газ; *III* – насыщенный раствор; *IV* – регенерированный раствор; *1* – абсорбер; *2* – холодильник

с той только разницей, что подача раствора в абсорбер осуществляется двумя потоками разной степени регенерации. При этом частично регенерированный раствор из десорбера подается в среднюю секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается на верх абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема оказывается экономичнее традиционной на 10–15 % за счет снижения расхода пара на стадии регенерации.

Технологическая схема очистки газа от кислых компонентов смесью этаноламинов ДЭА + МДЭА на ОГПЗ

На рис. 8 представлена технологическая схема установки очистки газа раствором аминов (смесью ДЭА и МДЭА), действующей на третьей очереди Оренбургского ГПЗ.

Газ перед поступлением на очистку проходит узлы: замерный пункт для замера количественных показателей; узел смешения газов разных месторождений и газовых промыслов в определенных пропорциях; узел сепарации для отделения от газов жидких углеводородов. Давление газа на входе на установку составляет 5,8–6,0 МПа.

Установка аминовой очистки на ОГПЗ состоит из двух идентичных полулиний, каждая из которых имеет свой абсорбер и десорбер. Общими для двух полулиний являются экспанзер, емкость орошения десорберов, емкость хранения амина и узел фильтрации аминового раствора.

Абсорбент подают в абсорбер двумя потоками: на верхнюю 25-ю тарелку – 25 % с температурой 45–50 °С и в середину аппарата – 75 % всего количества с температурой 60–70 °С. Это позволяет уменьшить нагрузку верхней части абсорбера и сократить вынос абсорбента с газом, дополнительно охладить верхний поток и достичь более тонкой очистки газа. В одном корпусе с абсорбером смонтирован сепаратор, где происходит дополнительное выделение капельной жидкости из газа (на схеме не указан).

Сырой исходный газ подогревается в теплообменнике до 25÷30 °С теплом регенерированного аминового раствора и идет на сероочистку в абсорбер. Температура аминового раствора, подаваемого в середину абсорбера, может быть повышена без ухудшения качества очистки до 75 °С. Одновременно с уменьшением расхода воды на охлаждение этого потока появляется возможность интенсифицировать реакцию гидролиза COS за счет повышения температуры процесса.

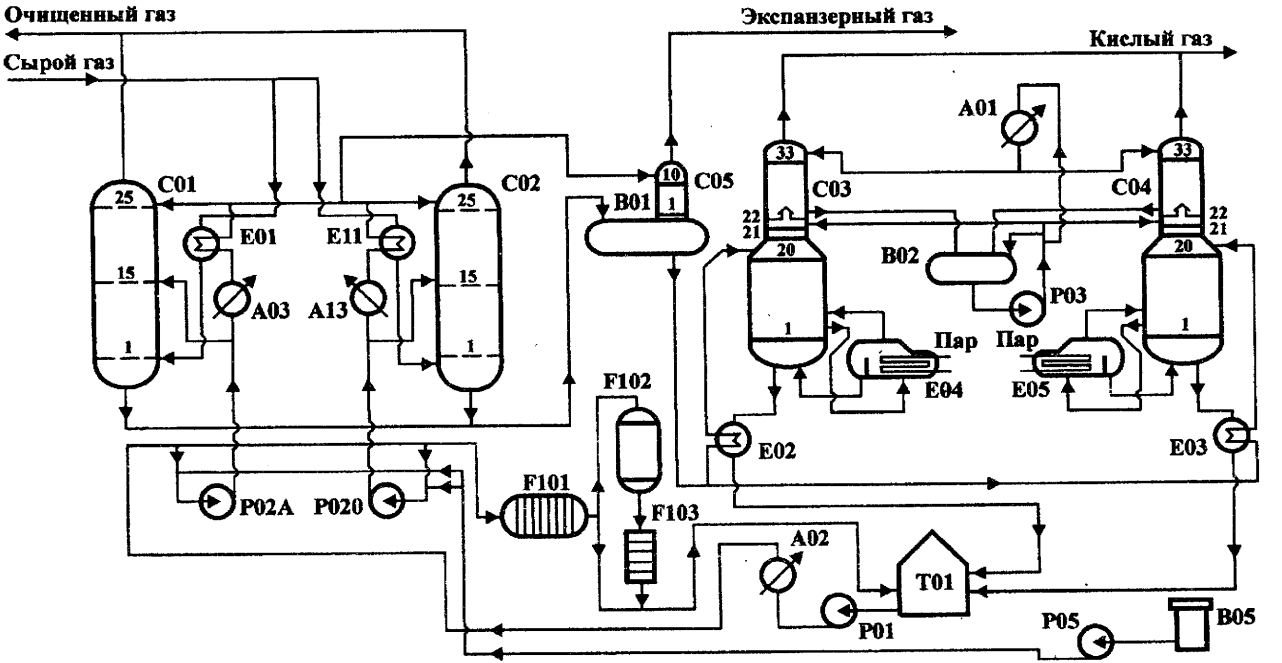


Рис. 8. Технологическая схема установки аминовой очистки газа ОГПЗ:
C01, C02, C05 – абсорберы; C03, C04 – десорберы; B01 – экспанзер; B02 – емкость орошения; B05 – емкость хранения антивспенивателя; A01, A02, A03, A13 – холодильники; E01, E02, E03, E11 – рекуперативные теплообменники; E04, E05 – ребойлеры; P01 – P05 – насосы; T01 – емкость хранения амина; F101 – фильтр для очистки от механических примесей; F102 – угольный фильтр; F103 – фильтр для очистки от угольной пыли; цифры – номера тарелок

В качестве абсорбента используется смесь этаноламинов ДЭА и МДЭА в соотношении 1 : 1 с суммарной массовой долей раствора 30–50 %.

Очищенный газ поступает на установку осушки при давлении 5,7–5,9 МПа и температуре 45 °С. Насыщенный раствор аминов с низа абсорбера поступает в экспанзер, где за счет понижения давления потока насыщенного абсорбента растворенные углеводороды переходят в газовую фазу, а дегазированный насыщенный раствор подогревается в теплообменнике регенерированным раствором амина, выводимым с куба десорбера, и поступает на регенерацию в десорбер. Последний оборудован 33 клапанными тарелками. Насыщенный раствор амина поступает на 20-ю тарелку. Аминовый раствор десорбера подогревается в кипятильнике (ребойлер – испаритель) до 130 °С и направляется в куб десорбера. Количество пара, поступающего в ребойлер, поддерживается равным 0,14 кг/м^3, давление пара – 0,5 МПа.

Десорбер работает при следующем режиме: давление 0,09 МПа, температура зоны питания 110 °С, температуры низа и верха колонны соответственно 126 и 50 °С.

Парогазовая смесь в верхней части десорбера охлаждается прямым контактом паровой фазы и циркулирующей флегмы. Это позволяет избежать коррозии выносных холодильников и частично использовать теплоту конденсации водяных паров.

Регенерированный аминовый раствор охлаждается до 85–90 °С в рекуперативных теплообменниках, затем проходит дополнительно воздушные холодильники (на схеме не указаны) и с температурой не выше 50 °С поступает в бак хранения амина. Оттуда через холодильник и теплообменник подается в абсорбер.

В технологической схеме предусмотрена очистка циркулирующего амина от механических примесей в фильтре F101 и органических примесей в угольном фильтре F102; фильтр F103 улавливает угольную пыль. Пропускная способность фильтра F101 – 14–20 % всего раствора, фильтра F102 – 10–15 %.

В процессе эксплуатации установки угольные фильтры периодически регенерируют водяным паром, а при потере углем адсорбционных свойств – его заменяют на новый.

С целью борьбы с пенообразованием аминового раствора предусмотрена подача антивспенивателя в абсорбер из емкости B05.

Для использования энергии расширения насыщенного аминового раствора при перепуске из абсорбера в сепаратор уста-

новлен агрегат турбина – насос – мотор, что снижает потребление энергии на перекачку раствора.

Топливный газ, выделяющийся из аминового раствора в сепараторе *4*, очищается от H_2S до заданного значения либо в установленной на выветривателе колонне с десятью тарелками, либо на отдельной установке; газ со степенью очистки сероводорода до 100 мг/м^3 используется на ГПЗ как топливный для собственных нужд.

ОЧИСТКА ГАЗА ОТ МЕРКАПТАНОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ЩЕЛОЧЕЙ

Для очистки природных и сжиженных газов от сераорганических соединений наиболее изученным и распространенным является процесс очистки газа водными растворами гидроксида натрия.

Сераорганические соединения в природном газе содержатся, главным образом, в виде меркаптанов. Метод основан на способности меркаптанов реагировать со щелочами с образованием меркаптидов металлов

$$RSH + NaOH \rightleftarrows RSNa + H_2O.$$

Образовавшиеся меркаптиды при нагревании в присутствии водяного пара легко гидролизуются с образованием меркаптана и свободной щелочи, т.е. реакция идет в обратном направлении.

Процесс осуществляется по типичной схеме абсорбции. Газ поступает в тарельчатый или насадочный абсорбер, в который сверху противотоком подается раствор щелочи. Насыщенный раствор щелочи подогревается в теплообменнике до 100 °С, подается в регенератор, где дополнительно нагревается водяным паром. В результате нагрева в присутствии водяного пара меркаптаны десорбируются и вместе с парами воды поступают в дефлегматор. Пары воды конденсируются, а меркаптаны подаются на установку получения серы либо в виде готового продукта на склад. Регенерированный раствор щелочи после рекуперации теплоты возвращается в цикл.

Щелочной метод очистки эффективен для извлечения низших меркаптанов (метил-, этил- и пропилмеркаптанов). Степень извлечения тяжелых меркаптанов невысока (*н*-бутилмеркаптана 62,8 %, изоамилмеркаптана 33 % от степени извлечения метилмеркаптана).

При очистке газов раствором NaOH происходит также извлечение из газа сероводорода и диоксида углерода за счет реакций

$H_2S + 2NaOH \rightleftarrows Na_2S + 2H_2O$;

$H_2S + Na_2S \rightleftarrows 2NaHS$;

$CO_2 + NaOH \rightleftarrows NaHCO_3 + H_2O$;

$NaHCO_3 + NaOH \rightleftarrows Na_2CO_3 + H_2O$.

Поглощение H_2S и CO_2 из газа обусловливает увеличение удельного расхода циркулирующего в системе раствора и, следовательно, повышение расхода энергии на его регенерацию. Кроме того, увеличение концентрации Na_2CO_3 в растворе щелочи ухудшает растворимость меркаптанов, что снижает степень очистки газа от них [2].

На основании вышеизложенного очистку газов от меркаптанов растворами щелочей осуществляют в сочетании с процессами аминовой очистки: на первой ступени производится извлечение из сырья H_2S и CO_2, а на второй ступени – меркаптанов.

Промышленный процесс щелочной очистки природного или сжиженного газа имеет следующие *достоинства:*

показатели процесса (степень очистки, расходные коэффициенты, габариты аппаратуры) практически не зависят от концентрации меркаптанов; процесс позволяет обеспечить тонкую очистку газа от меркаптанов (до 0,5–1,0 мг/м^3);

низкие расходные коэффициенты по пару и электроэнергии.

Недостатки процесса:

образование осадков карбонатов и пены;

малоэффективная очистка от COS, сульфидов и дисульфидов;

существование проблемы утилизации отходов.

Результаты эксплуатации опытных установок щелочной очистки газа показывают, что по некоторым показателям более экономичен процесс сероочистки раствором КОН. По данным [2], скорость абсорбции этилмеркаптана 1,3 Н раствором NaOH практически равна скорости абсорбции 0,5 Н раствором КОН. Но вследствие отсутствия опыта эксплуатации установок, использующих абсорбент КОН, и равновесных и кинетических данных, необходимых для выбора рациональной схемы процесса и расчета аппаратов, в промышленных масштабах этот процесс не реализован.

На Оренбургском ГПЗ метод защелачивания используют для очистки от меркаптанов сжиженных газов – пропан-бутановой фракции, выделенной из природного газа на установке отбензинивания газа методом низкотемпературной мас-

ляной абсорбции, а также для очистки газовых конденсатов и получения одоранта.

На рис. 9 представлена трехступенчатая схема очистки пропан-бутановой фракции (ПБФ) от меркаптанов 10 %-ным раствором NaOH, действующая на Оренбургском ГПЗ.

ПБФ *1* подается в сепаратор очистки первой ступени, смешивается со щелочью в смесителе *12*; в сепараторе происходит отделение ПБФ от щелочи. Последняя, циркулируя, вновь подается в смеситель *12*. По мере отработки щелочи она выводится на утилизацию и закачивается свежая щелочь.

Первая ступень предназначена для очистки ПБФ от H_2S, но часть легкокипящих, наиболее реакционных меркаптанов также вступает в реакцию. Реакция взаимодействия сероводорода со щелочью (с образованием Na_2S) является экзотермической, поэтому после первой ступени очистки ПБФ охлаждается в водяном холодильнике *13*, смешивается со щелочью в смесителе *12* и подается на вторую ступень очистки в сепаратор *2*, где производится основная очистка ПБФ от меркаптанов. На вторую ступень очистки ПБФ постоянно подается свежая щелочь, а насыщенная меркаптидами щелочь подогревается в рекуперативном теплообменнике *9* и подается в регенератор *7*, где происходит разложение меркаптидов на меркаптаны и свободную щелочь.

Нижний продукт – регенерированная щелочь – охлаждается в рекуперативном теплообменнике *9*, доохлаждается в водяном холодильнике *10* и подается в резервуар *11*. В качестве носителя паров меркаптанов в регенератор *9* подается отдувочный газ (используется товарный газ).

Верхний продукт регенератора – товарный газ с парами меркаптанов – конденсируется в АВО *5*, сепарируется в сепараторе *6* и выводится на сжигание в процесс Клауса на получение серы. Сконденсировавшаяся вода в качестве орошения подается на верх регенератора *7*.

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

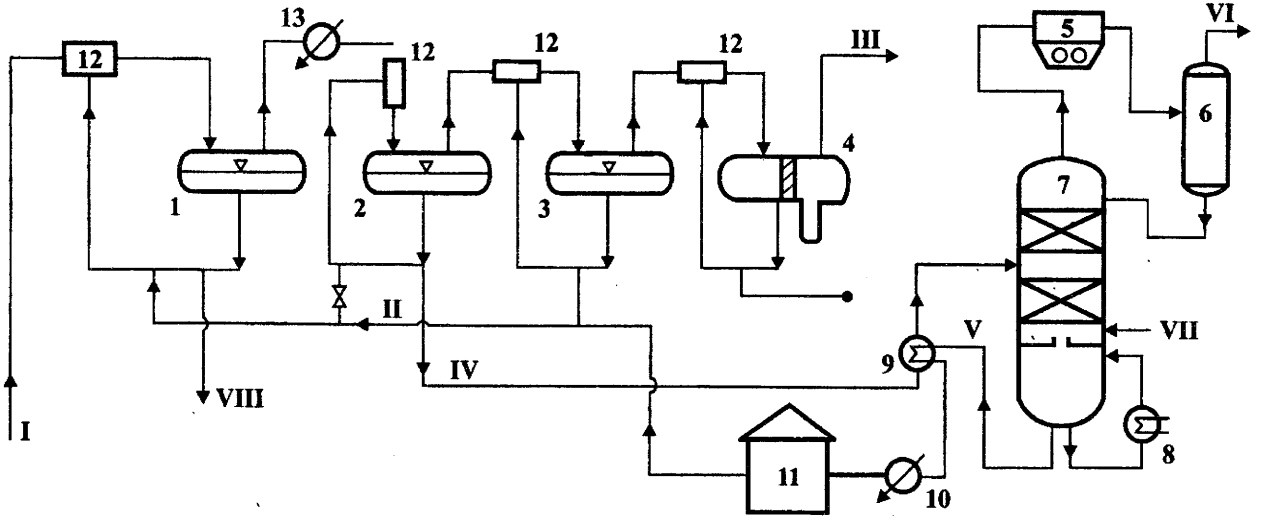


Рис. 9. Схема очистки пропан-бутановой фракции от меркаптанов:
I – ПБФ; *II* – свежий раствор; *III* – очищенная ПБФ; *IV* – насыщенная меркаптидами щелочь; *V* – регенерированная щелочь; *VI* – эфлюенты; *VII* – отдувочный газ; *VIII* – отработанная щелочь; *1 – 3* – сепаратор; *4* – отстойник; *5* – АВО; *6* – рефлюксная емкость; *7* – регенератор; *8* – кипятильник; *9* – теплообменник; *10, 13* – холодильник; *11* – резервуар; *12* – смесители

В настоящее время в некоторых случаях процесс очистки газа водным раствором NaOH заменяют на каталитический процесс "Мерокс", разработанный американской фирмой "Юниверсал Ойл Продактс". Этот процесс достаточно легко организовать на установках щелочной очистки после проведения небольшой реконструкции.

На Оренбургском ГПЗ прошел испытания и планируется к внедрению процесс "Мерокс" для очистки широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) и доочистки природного газа от меркаптанов после установки аминовой очистки [2]. Процесс доочистки природного газа от меркаптанов проводили 10 %-ным раствором щелочи, содержащим 0,1 % гомогенного растворенного катализатора полифталоцианина кобальта (ПФЦК). Содержание меркаптанов в сырьевом газе составляло 300–400 мг/м^3, сероводорода до 5,7 мг/м^3, диоксида углерода 0,001–0,008 %. Условия абсорбции: температура 20–30 °С, давление в абсорбере 5,7–5,8 МПа, соотношение жидкость (л): газ (м^3) равно 1 : 1.

На рис. 10 представлена схема пилотной установки, на которой на ОГПЗ осуществляли испытания процесса "Мерокс".

Сырой газ подавали в нижнюю часть абсорбера, представляющего собой насадочную колонну с кольцами Паля. В верхнюю часть колонны подавали регенерированный абсорбент с растворенным катализаторным комплексом ПФЦК. В результате химического взаимодействия меркаптанов и сероводорода со щелочью образовывались меркаптиды натрия и сульфиды натрия по реакциям

$$RSH + NaOH \rightleftarrows RSNa + H_2O;$$

$$2H_2O + 3NaOH \rightleftarrows NaHS + Na_2S + 3H_2O.$$

Очищенный от легких меркаптанов газ поступал в сепаратор, где отделялись унесенные пары щелочного каталитического раствора, и направлялся в коллектор товарного газа. Сконденсировавшиеся пары щелочного раствора возвращались в абсорбер.

Щелочной каталитический раствор, насыщенный меркаптанами, выводился снизу абсорбера и поступал в экспанзер, где при снижении давления до 0,15–0,12 МПа десорбировались физически растворенные углеводородные компоненты природного газа. Затем раствор поступал в верхнюю часть регенератора. В нижнюю часть регенератора противотоком к щелочному каталитическому раствору подавался воздух при температуре 20–30 °С, удельный расход которого составлял 5–10 л/л.

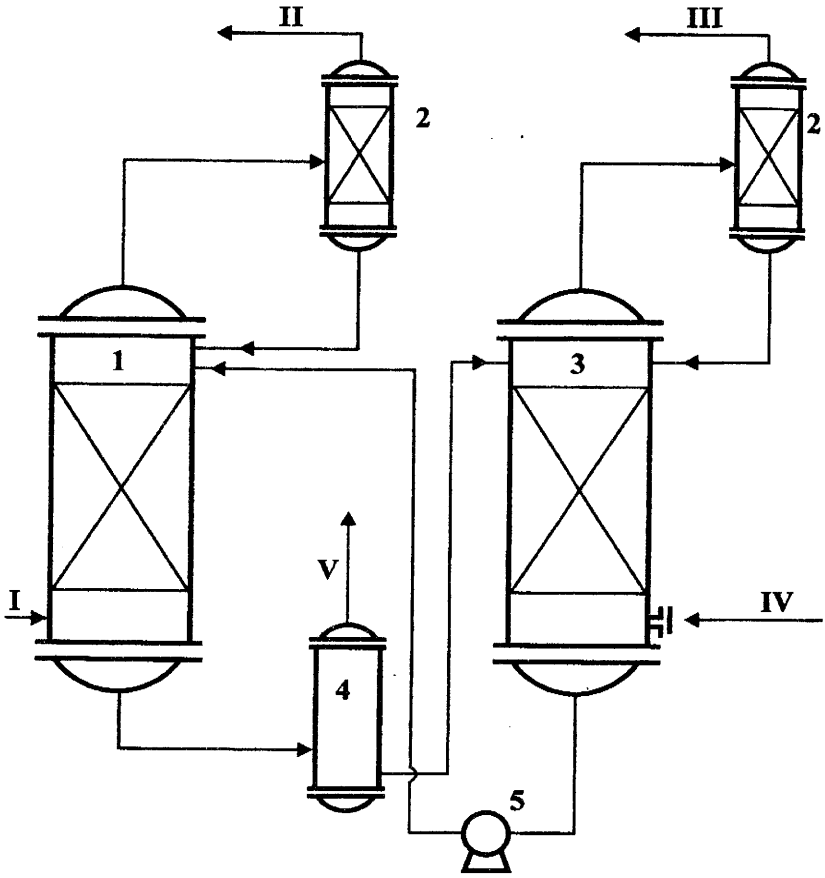


Рис. 10. Принципиальная схема установки "Мерокс" очистки природного газа от меркаптанов с применением щелочного раствора в присутствии фталоцианиновых катализаторов:
I – газ на очистку, *II* – газ в коллектор товарного газа; *III* – газ в факельную систему; *IV* – воздух; *V* – экспанзерный газ; *1* – абсорбер; *2* – сепараторы; *3* – регенератор; *4* – экспанзер; *5* – насос

В присутствии ПФЦК меркаптиды натрия окислялись кислородом воздуха в органические дисульфиды по реакциям

$$RS^- + {}^{\bullet}O{-}O^{\bullet} \xrightarrow{\text{катализатор}} RS^{\bullet} + {}^{\bullet}O{-}O^{\bullet};$$

$$2RS^{\bullet} \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R.$$

Образующийся при этой реакции пероксидный ион также окисляет меркаптаны:

$RSH + \bullet O{-}O\bullet \longrightarrow RS\bullet + HOO^-$;

$RSH + HOO^- \longrightarrow RS\bullet + HO^- + \bullet OH$;

$RSH + \bullet OH \longrightarrow RS\bullet + H_2O$;

$2RS\bullet \longrightarrow R{-}S{-}S{-}R$.

Сульфиды натрия S^{2-} – продукты реакции остаточного сероводорода со щелочью – также подвергались окислительной регенерации, степень которой составляла более 99 %. Органические дисульфиды, которые образуются в процессе окислительной регенерации, нерастворимы в каталитическом щелочном растворе и легко отделяются от него простым расслаиванием. Регенерированный щелочной каталитический раствор при давлении 6 МПа возвращается на орошение в абсорбер.

В условиях испытаний при степени насыщения абсорбента меркаптанами 0,5–1,0 г/л достигались практически полное извлечение сероводорода и очистка газа от меркаптанов до остаточного содержания их в газе не более 20 мг/м^3. Степень извлечения диоксида углерода составляла примерно 30 % от потенциала.

На основе выделенных из природного газа органических дисульфидов синтезирован тиофен и его производные, которые представляют ценное сырье для химической промышленности.

Таким образом, в некоторых случаях, когда потребность в дисульфидах больше, чем в смеси меркаптанов, которые обычно используют в качестве одорантов, замена традиционного процесса защелачивания на процесс "Мерокс" представляется весьма перспективной. Кроме того, разделение дисульфидов на индивидуальные компоненты методом ректификации осуществляется легче, чем разделение смеси меркаптанов, вследствие очень близких у последних в условиях разделения значений давлений насыщенных паров.

ОЧИСТКА ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ ФИЗИЧЕСКИМИ АБСОРБЕНТАМИ

Физическая сущность процессов абсорбции и десорбции заключается в достижении равновесия между взаимодействующими потоками газа и жидкости за счет диффузии (переноса) вещества из одной фазы в другую.

Движущая сила диффузии определяется разностью парциальных давлений извлекаемого компонента в газовой и жидкой

фазах. Если парциальное давление компонента в газовой фазе выше, чем в жидкой, то происходит процесс абсорбции. Если парциальное давление компонента в газе ниже, чем в жидкости, то происходит процесс десорбции.

Механизм действия физических поглотителей основан на избирательной растворимости кислых компонентов в различных жидких поглотителях. При физической абсорбции растворение газа не сопровождается химической реакцией. В данном случае над раствором существует более или менее значительное равновесное давление компонента и поглощение последнего происходит лишь до тех пор, пока его парциальное давление в газовой фазе выше равновесного давления над раствором. Полное извлечение компонента из газа при этом возможно только при противотоке [27] и подаче в абсорбер чистого поглотителя, не содержащего извлекаемый компонент.

Процессы физической абсорбции позволяют производить очистку газа одновременно от всех кислых компонентов газа (H_2S, CS_2, COS, CO_2 и меркаптанов), но по сравнению с процессами химической абсорбции отличаются повышенной склонностью абсорбировать наряду с кислыми компонентами углеводороды, что снижает селективность процесса.

Эти процессы характеризуются высокой степенью насыщения абсорбента кислыми компонентами и, следовательно, низкими скоростями его циркуляции и низкими энергозатратами. Низкие затраты обусловлены возможностью осуществлять регенерацию насыщенного абсорбента путем понижения давления, а тепловую регенерацию не использовать или использовать только на конечном этапе.

Очистку газа методом физической абсорбции целесообразно осуществлять только при средних и высоких парциальных давлениях кислых компонентов газа. При низких парциальных давлениях степень извлечения кислых компонентов невелика. Растворимость извлекаемых компонентов в абсорбенте можно повысить в некоторой степени путем повышения давления в абсорбере, но при этом одновременно увеличивается растворимость углеводородных компонентов газа и, следовательно, селективность процесса будет оставаться низкой. Кислые газы, получаемые на стадии регенерации и используемые обычно для получения серы, содержат в этом случае большое количество углеводородов, что нежелательно для процесса Клауса. Повысить концентрацию кислых компонентов можно ступенчатой дегазацией насыщенного абсорбента с постепенным понижением давления, но в газах дегазации, как правило, помимо углеводородов присутствуют сероводород и диоксид углерода, и

поэтому газы дегазации (газы низкого давления) либо очищают непосредственно на выходе из дегазатора, либо компримируют до первоначального давления и возвращают в сырьевой поток.

Понижение температуры абсорбции будет благоприятно влиять на процесс очистки и в некоторой степени даже повысит селективность процесса, но может привести к понижению вязкости абсорбента и, следовательно, отрицательно отразится на эффективности массообменных процессов. Поэтому при низких парциальных давлениях кислых компонентов предпочтение следует отдавать хемосорбционной или адсорбционной очистке.

Основные требования, предъявляемые к качественным физическим абсорбентам, следующие.

1. Высокая поглотительная способность по отношению к извлекаемым компонентам.
2. Высокая селективность процесса.
3. Относительно низкое давление насыщенных паров абсорбента при температуре абсорбции, что необходимо, с одной стороны, для обеспечения минимальных потерь абсорбента, а с другой – для избежания насыщения очищенного газа парами абсорбента.
4. Термическая и химическая стабильность абсорбента в условиях процесса.
5. Низкая вязкость абсорбента для обеспечения эффективности процесса массопередачи на тарелках абсорбера.
6. Невысокая температура кипения абсорбента, позволяющая проводить тепловую регенерацию без разложения абсорбента и извлеченных компонентов и с невысокими энергозатратами.
7. Низкая температура застывания.
8. Нетоксичность абсорбента.
9. Доступность и дешевизна.

Ни один из известных абсорбентов не удовлетворяет всем перечисленным выше требованиям, поэтому при выборе абсорбента и способа очистки учитывают не только физико-химические характеристики абсорбента, но и состав газа, содержание кислых компонентов в нем, степень очистки и условия дальнейшей переработки газа.

В качестве физических абсорбентов используют алифатические спирты, эфиры гликолей, гетероциклические соединения, пропиленкарбонат, трибутилфосфат и др. В промышленности нашли применение, главным образом, диметиловые эфиры полиэтиленгликолей (процесс "Селексол"), метилизопропиловые

эфиры полиэтиленгликолей (процесс "Сепасолв") или углеводородные фракции (при пониженных температурах).

Процесс "Селексол"

Процесс "Селексол", разработанный фирмой "Эллайд Кемикл Корпорейшин" (США), предназначен для тонкой очистки природного газа со средним и высоким содержанием H_2S и CO_2 и особенно эффективен в тех случаях, когда необходимо селективное извлечение сероводорода в присутствии CO_2.

Абсорбент "Селексол" представляет собой смесь диметиловых эфиров полиэтиленгликолей (три-, тетра-, пента-, гекса- и гептаэтиленгликолей). Этот абсорбент применяют как в чистом виде, так и с добавкой 5 % воды.

Относительная растворимость компонентов природного газа в абсорбенте "Селексол" увеличивается в следующем ряду:

$$CH_4–C_2H_6–CO_2–C_3H_8–C_4H_{10}–COS–C_5H_{12}–$$

$$–H_2S–CH_3SH–CS_2–H_2O.$$

Растворимость сероводорода в "Селексоле" при давлении в абсорбере 7 МПа и температуре 20 °С примерно в девять раз выше растворимости диоксида углерода. Сероокись углерода COS удаляется из природного газа примерно на 50 %. При понижении температуры разность в растворимостях извлекаемых компонентов газа и углеводородов еще более увеличивается, но понижение температуры сопровождается повышением вязкости абсорбента, и при температуре ниже минус 15 °С он загустевает, образуя высоковязкую массу.

Абсорбент "Селексол" имеет целый ряд достоинств:

извлекает все кислые компоненты, включая сераорганические соединения и воду;

обеспечивает селективное извлечение H_2S в присутствии CO_2, что создает благоприятное соотношение этих компонентов в кислом газе, поступающем на установки Клауса;

дополнительно снижает точку росы газа за счет осушки;

имеет низкие вязкость и теплоту абсорбции;

не коррозионно-активен;

не склонен к пенообразованию;

не токсичен;

легко разлагается при биологической очистке сточных вод;

поглотительная способность абсорбента не снижается в течение 10 лет.

Наряду с достоинствами "Селексол" имеет и недостатки, присущие всем физическим абсорбентам, – относительно высо-

кую растворимость углеводородных компонентов газа. Для снижения потерь углеводородов газы первой ступени дегазации обычно компримируют и подают на рециркуляцию в абсорбер. Кроме того, увеличение содержания воды в абсорбенте повышает вероятность пенообразования.

На рис. 11 представлена принципиальная технологическая схема процесса "Селексол", предназначенная для селективного извлечения H_2S в присутствии CO_2. Для повышения селективности процесса абсорбент предварительно насыщают CO_2 [24].

Газ при температуре 20 °С и давлении 7 МПа поступает в нижнюю часть насадочного абсорбера, на верх которого подается регенерированный абсорбент, проходящий предварительно через воздушный холодильник и емкость орошения для снижения потерь абсорбента с очищенным газом (поток *II*). Из нижней части абсорбера выводится абсорбент, насыщенный

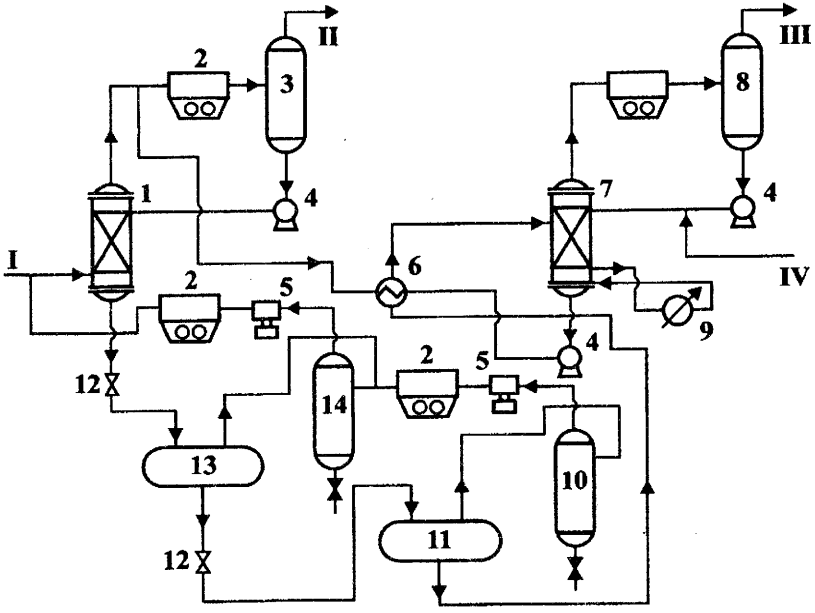


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема селективной очистки газа от сероводорода методом "Селексол":
I – исходный газ; *II* – газ на извлечение углекислого газа; *III* – Клаус-газ; *IV* – вода на подпитку; *1* – абсорбер сероводорода; *2* – воздушный холодильник; *3, 8* – емкости орошения; *4* – насос; *5* – компрессор; *6* – теплообменник; *7* – десорбер сероводорода; *9* – кипятильник; *10, 14* – емкости; *11* – газосепаратор низкого давления; *12* – дроссельный вентиль; *13* – газосепаратор высокого давления

кислыми компонентами и содержащий некоторое количество углеводородов. Растворение компонентов газа в "Селексоле" сопровождается лишь незначительным выделением теплоты, и поэтому нет необходимости в дополнительном теплосъеме. Поток насыщенного абсорбента дросселируется и поступает в дегазатор для выделения растворенных углеводородов. Жидкая фаза из дегазатора первой ступени вновь проходит через дроссель и при давлении, близком к атмосферному, поступает на вторую ступень дегазации. Газы с двух ступеней дегазации объединяются, компримируются, охлаждаются и возвращаются в сырьевой поток перед подачей в абсорбер. Жидкая фаза из дегазатора второй ступени подогревается в рекуперативном теплообменнике регенерированным абсорбентом и поступает на питание в десорбер. Верхний продукт десорбера (кислый газ и унесенные пары растворителя) проходит через воздушный холодильник и поступает в газосепаратор, откуда жидкая фаза возвращается на орошение в десорбер, а газовая фаза (поток *III*) направляется на установки получения серы. Для повышения степени регенерации вниз десорбера могут для отдувки подавать топливный или любой инертный газ.

Регенерацию "Селексола" при грубой очистке газа можно осуществлять без использования колонного оборудования методом четырехступенчатой дегазации насыщенного абсорбента [28]. Благодаря точно выбранному перепаду давления по ступеням дегазации практически все углеводороды выделяются на первых двух ступенях. Газ дегазации с этих ступеней компримируется до первоначального давления и возвращается в абсорбер с сырьевым потоком. Газ дегазации третьей и четвертой ступеней представляет собой кислый газ, приемлемый по составу для процесса Клауса. При тонкой очистке газа (до остаточного содержания H_2S не более 5,7 мг/м^3 и CO_2 не более 0,5 % по объему) регенерация сочетает процессы дегазации и тепловой регенерации насыщенного абсорбента.

Другой разновидностью процесса "Селексол" является процесс "Сепасолв", где в качестве абсорбента используется смесь метилизопропиловых эфиров полиэтиленгликоля. Абсорбент "Сепасолв" отличается только более низким давлением насыщенных паров и меньшей вязкостью при той же температуре абсорбции, что несколько облегчает массообменные процессы и снижает потери абсорбента с газом.

Иногда для более эффективного использования компонентов природного газа очистку от кислых компонентов осуществляют в две ступени. На первой ступени газ направляется на очистку от сероводорода и диоксида углерода, например растворами

алканоламинов, а затем на очистку от меркаптанов методом низкотемпературной абсорбции и защелачиванием выделенной из газа сжиженной пропан-бутановой фракции.

Очистка газа от меркаптанов и извлечение пропан-бутановой фракции методом низкотемпературной абсорбции

Процесс низкотемпературной масляной абсорбции предназначен для одновременной очистки газа от меркаптанов и извлечения пропан-бутановой фракции.

К абсорбентам, используемым в процессах низкотемпературной абсорбции, предъявляются следующие требования:

высокая избирательность по отношению к целевым компонентам (для природного газа определяют обычно как отношение степени извлечения целевого компонента к степени извлечения метана);

температура помутнения и застывания на несколько градусов ниже самой низкой рабочей температуры;

интервал температур кипения 50–70 °С;

невысокое давление насыщенных паров;

достаточно высокая плотность и относительно низкая вязкость при рабочих давлениях и температурах;

отсутствие смол, механических примесей и непредельных углеводородов (так как они полимеризуются при нагревании и воздействии кислорода воздуха);

устойчивость против пено- и эмульсиеобразования;

нетоксичность, дешевизна и доступность.

Для низкотемпературной абсорбции с целью извлечения меркаптанов и пропан-бутановой фракции удобнее и экономичнее использовать углеводородную фракцию, выделенную из жидких нефтепродуктов и наиболее доступную для конкретного производства. Так, например, на Оренбургском ГПЗ в качестве абсорбента используют керосиновую фракцию 150–200 °С, выделенную из поступающего на данный завод на переработку газового конденсата Карачаганакского газоконденсатного месторождения (КГКМ). Используемый абсорбент имеет следующий компонентный состав: C_8H_{18} – 2,7 %; C_9H_{20} – 41,5 %; $C_{10}H_{22}$ – 14,4 %; $C_{11}H_{24}$ – 35,2 %; сернистые соединения – 6,2 % (плотность 0,735 г/см^3).

На установку поступает газ, очищенный от H_2S и CO_2 аминовым раствором. Содержание меркаптанов в газе, поступающем на низкотемпературную абсорбцию, составляет 350–450 мг/м^3. На установке низкотемпературной масляной аб-

сорбции (НТМА) осуществляется тонкая очистка газа от меркаптанов и выделение пропан-бутановой фракции. Меркаптаны в этом процессе выделяются на стадии регенерации насыщенного абсорбента в основном вместе с ПБФ и стабильным конденсатом. Очистка ПБФ от меркаптанов осуществляется методом хемосорбции раствором щелочи, а стабильный конденсат объединяется с другими заводскими потоками и направляется на установку получения одоранта либо в парк хранения стабильного конденсата.

Использование процесса НТМА экономично, так как на тонкую очистку газа от меркаптанов растворами щелочи можно направлять не весь поступающий природный газ, а только выделенную ПБФ, доля которой в перерабатываемом газе не более 3 % по объему.

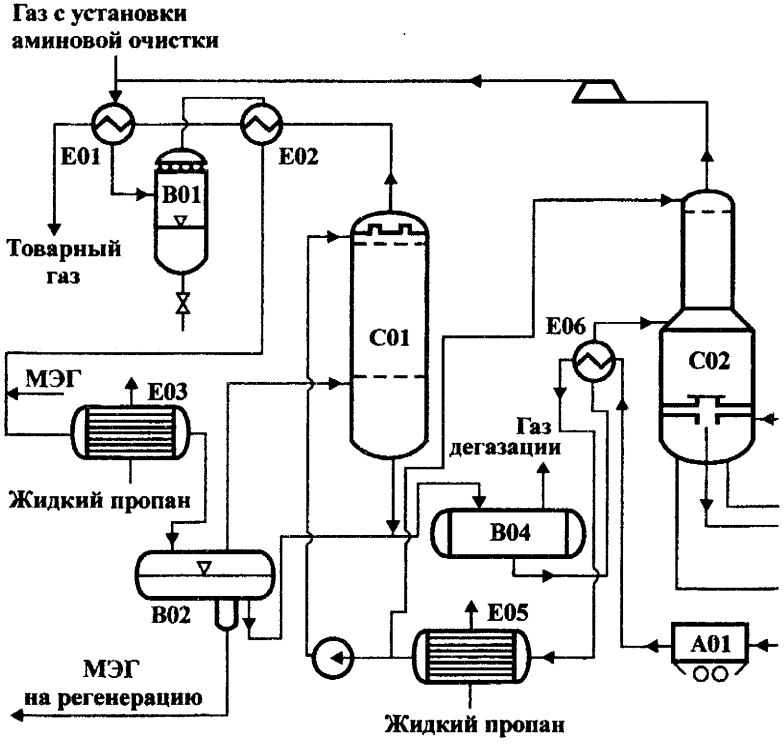
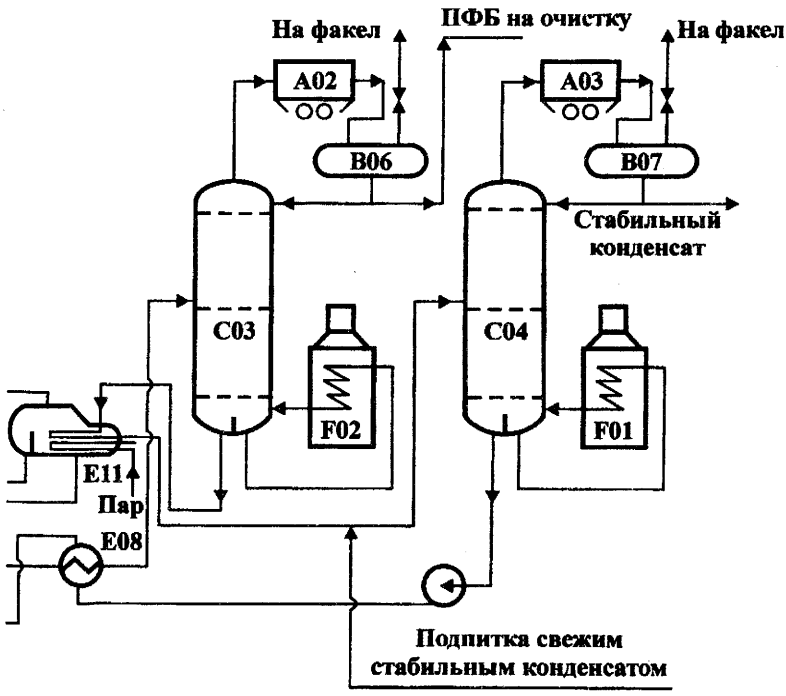


Рис. 12. Технологическая схема установки низкотемпературной масляной С01 – абсорбер; С02 – деэтанизатор (АОК); С03 – дебутанизатор; С04 – Е02, Е06, Е08 – рекуперативные теплообменники; Е03, Е05 – пропановые ники

На рис. 12 представлена принципиальная технологическая схема установки низкотемпературной масляной абсорбции, действующей на Оренбургском ГПЗ.

Газ с установки аминовой очистки охлаждается в рекуперативном теплообменнике Е01 потоком очищенного газа и поступает в сепаратор В01 для отделения воды и примесей амина. Газ из В01 проходит через рекуперативный теплообменник Е02 и направляется в пропановый испаритель Е03, на входе в который для предотвращения гидратообразования впрыскивают моноэтиленгликоль (МЭГ). В пропановом испарителе газовый поток охлаждается до минус 30 °С, частично конденсируется и поступает в трехфазный сепаратор В02, где отделяются насыщенный МЭГ и углеводородный конденсат. МЭГ направляется на регенерацию, а углеводородный конденсат, минуя абсорбер,



абсорбции (У-374 ОГПЗ):
десорбер; F01, F02 – печи; В01, В02, В04, В06, В07 – сепараторы; Е01, холодильники; Е11 – ребойлер; А01, А02, А03 – воздушные холодиль-

поступает в емкость дегазации насыщенного абсорбента В04.

Газ из сепаратора В02 направляется в нижнюю часть абсорбера С01, состоящего из 25 ситчатых тарелок. В верхнюю часть абсорбера подается абсорбент, охлажденный в пропановом испарителе Е05 до минус 30 °С. Давление в абсорбере 5,5 МПа. При контакте газа с абсорбентом меркаптаны и основное количество ПБФ переходят в жидкую фазу, а очищенный от меркаптанов газ (в основном C_1–C_2 углеводороды) отводится с верха абсорбера, проходит последовательно через рекуперативные теплообменники Е02 и Е01 для охлаждения сырьевого потока газа и поступает в трубопровод товарного газа.

Насыщенное меркаптанами масло отводится с кубовой части абсорбера С01, объединяется с конденсатом из трехфазного сепаратора В02 и поступает в емкость дегазации В04, где происходит выделение легких углеводородов за счет понижения давления до 3 МПа. Газ дегазации поступает на вторую ступень компрессора, а частично дегазированный абсорбент подогревается в рекуперативном теплообменнике Е06 до 15 °С и направляется на 11-ю тарелку абсорбционно-отпарной колонны (АОК) С02, работающей в режиме деэтанизации. Давление в деэтанизаторе 1,3 МПа. Деэтанизатор состоит из 44 клапанных тарелок. На верхнюю тарелку подается регенерированное масло, охлажденное до минус 30 °С. Метан-этановая фракция с верха деэтанизатора поступает на первую ступень компрессора, после чего подается на вход емкости дегазации В04. Масло в нижней части деэтанизатора подогревается парами, поступающими из ребойлера Е11. Теплота подводится в ребойлер двумя теплоносителями: паром низкого давления и дебутанизированным маслом.

Деэтанизированный абсорбент выводится из колонны С02 при температуре 136 °С, подогревается в рекуперативном теплообменнике Е08 регенерированным абсорбентом до 160 °С, и поступает в дебутанизитор С03, имеющий 34 клапанных тарелки. Давление в дебутанизаторе 1 МПа. Подогрев масла абсорбции внизу колонны до 260 °С осуществляется в трубчатой печи топливным газом.

Отходящая с верха дебутанизатора ПБФ охлаждается в аппарате воздушного охлаждения А02 и поступает в емкость орошения, откуда часть ПБФ возвращается на верхнюю тарелку дебутанизатора, а балансовое количество отводится с установки и направляется на защелачивание для очистки от меркаптанов.

Дебутанизированное масло с низа колонны С03 проходит через пучок труб ребойлера Е11 и при температуре до 185 °С поступает в ректификационную колонну С04 для выделения стабильного конденсата (фракция C_5–C_8). В линию дебутанизированного масла перед подачей в стабилизационную колонну вводится свежее масло. Колонна С04 состоит из 30 клапанных тарелок. Давление в колонне 0,07 МПа. Подогрев масла в кубовой части колонны осуществляется в трубчатой печи сжиганием топливного газа.

Отводимый с верха колонны С04 конденсат охлаждается в аэрохолодильнике А03 и поступает в рефлюксную емкость, откуда часть возвращается на верхнюю тарелку колонны в качестве орошения, а основное количество направляется на установки получения одоранта или на склад хранения стабильного конденсата.

Регенерированное масло с куба колонны С04 проходит последовательно через теплообменники и холодильники, охлаждается до минус 30 °С и насосом направляется в верхнюю часть абсорбера.

Используемый на ОГПЗ вариант схемы низкотемпературной абсорбции (НТА) наряду с очевидными достоинствами имеет и некоторые недостатки, в частности, потери пропана с очищенным газом, отводимым с верха абсорбера, и газом деэтанизации из АОК. Сокращение потерь пропана с газом деэтанизации может достигаться путем возвращения газов деэтанизации и газов дегазации после компримирования в сырьевой поток (см. рис. 12).

С целью уменьшения потерь пропана с сухим газом и повышения степени извлечения меркаптанов в процессе НТА авторами книги [9] проведены исследования по двум направлениям.

Первое направление включало в себя исследование работы абсорбера с двухпоточной подачей абсорбента (керосиновой фракции газового конденсата). Результаты исследований приведены в табл. 2: вариант 1 – однопоточная подача абсорбента, варианты 2–4 – двухпоточная.

Исследования показали, что использованием двухпоточной подачи абсорбента при его неизменном расходе можно повысить степень извлечения пропана в нижний продукт примерно на 5 % (см. табл. 3, вариант 2). При сохранении степени извлечения пропана на том же уровне, что и в варианте 1, переход на двухпоточную схему подачи значительно сокращает расход абсорбента (см. табл. 2, вариант 3).

Понижение температуры абсорбции от минус 20 до минус

Таблица 2

Показатель	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3	Вариант 4
Подача абсорбента на тарелку, кмоль/ч:				
18	–	270	230	270
25	800	530	500	530
Количество газа, кмоль/ч	16 242	16 242	16 242	16 242
Температура потока абсорбента, °С	−20	−20	−20	−30
Выход очищенного газа, кмоль/ч	14 849	14 700	14 842	14 927
Количество извлеченных компонентов газа, кмоль/ч	1393	1542	1400	1315
Степень извлечения пропана, %	72	77	72	84
Степень извлечения меркаптанов, %	90	97	92	99

30 °С не только повышает селективность процесса, но и дает возможность сократить расход абсорбента (см. табл. 2, вариант 4).

Дальнейшее повышение глубины извлечения пропана до 90–95 % возможно только при увеличении расхода абсорбента почти в три раза, что в масштабах эксплуатации промышленной установки представляется нецелесообразным.

Второе направление исследований – снижение потерь пропана с газом деэтанизации АОК путем раздельной подачи насыщенного абсорбента и нестабильного конденсата с блока низкотемпературной конденсации (НТК).

По действующей схеме смесь насыщенного абсорбента и нестабильного конденсата из дегазатора одним потоком с температурой +15 °С поступает в качестве питания на 22-ю тарелку АОК.

Проведены исследования работы АОК с двухпоточной подачей питания колонны. Насыщенный абсорбент в этом случае подается на верхнюю тарелку отпарной секции, т.е. на 22-ю тарелку колонны с температурой +15 °С, а нестабильный конденсат с блока НТК, минуя дегазатор и теплообменник, поступает на 34-ю тарелку колонны с температурой минус 30 °С. На верхнюю 44-ю тарелку абсорбционной части АОК подавали охлажденный до минус 30 °С тощий абсорбент.

Сравнение работы АОК с однопоточной (вариант 1) и двухпоточной подачей питания (варианты 2 и 3) проводили при одинаковом общем расходе питания колонны. Результаты показали (табл. 3), что при двухпоточной подаче питания в АОК и одинаковом расходе тощего абсорбента степень извле-

Таблица 3

Показатель	Вариант 1	Вариант 2	Вариант 3
Питание на тарелку, кмоль/ч:			
22	1605	1495	1495
34	–	110	110
Орошение тощим абсорбентом, кмоль/ч	207	207	185
Температуры потоков на входе на тарелку, °С:			
22	+15	+15	+15
34	–	–20	–20
44	–30	–30	–30
Выход продукта, кмоль/ч:			
сухого газа	450	429	442
деэтанизированного абсорбента	1155	1176	1163
Степень извлечения пропана в кубовый продукт, %	85	95	91

чения пропана в нижний продукт колонны увеличивается на 6 %.

Таким образом, изменение схемы ввода потока в абсорбер и в АОК позволяет сократить потери пропана с газом деэтанизации и снизить расход регенерированного абсорбента.

ОЧИСТКА ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМБИНИРОВАННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ

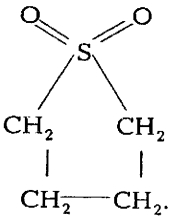
Комбинированные абсорбенты представляют собой смесь физического и химического абсорбентов. Они лишены недостатков физических абсорбентов, позволяющих очищать только газы с высоким парциальным давлением кислых компонентов, и недостатков наиболее распространенных химических абсорбентов – аминов (извлекаются H_2S и CO_2 и почти не извлекаются сераорганические соединения). Комбинированные абсорбенты обеспечивают глубокое извлечение H_2S, CO_2, COS, CS_2, RSH и RSR. Основное количество кислых компонентов извлекается физическим абсорбентом, а тонкая очистка – химическим абсорбентом.

Из физико-химических абсорбентов широкое распространение получил абсорбент "Сульфинол", разработанный фирмой "Шелл Ойл Компани", представляющий собой смесь амина с

тетрагидротиофеном и небольшим количеством воды. Позднее фирмой "Юнион Карбайд" (США) была разработана и внедрена в промышленность серия абсорбентов "Укарсол" (смесь метилдиэтаноламина, алкиловых эфиров ПЭГ и воды). В 1995 г. АО "Синтез" (г. Дзержинск) освоено промышленное производство диметиловых эфиров полиэтиленгликолей, что позволило разработать и наладить выпуск отечественного аналога абсорбента "Укарсол", названного "Экосорб" и представляющего собой смесь аминов ДЭА и МДЭА с диметиловыми эфирами полиэтиленгликолей.

Процесс "Сульфинол"

В процессе "Сульфинол" в качестве абсорбента используется раствор алканоламина в двуокиси тетрагидротиофена. Последний получил фирменное название "Сульфолан" и имеет структуру



В качестве алканоламина применяют ДИПА, иногда ДЭА [29, 7]. Обычно абсорбент имеет следующий состав: амин 30 %, сульфолан 64 %, вода 6 %. Сульфолан обладает следующими свойствами [14]: молекулярная масса 108,16; температура кипения 288 °С; температура застывания 8–10 °С; плотность при 18 °С 1,272 г/см^3; вязкость при 25 °С $0{,}99 \cdot 10^{-2}$ Па·с. Наличие воды в абсорбенте снижает его температуру застывания от 8–10 до минус 2 °С.

Сульфинол обладает значительно большей поглотительной способностью, чем МЭА. При давлении 0,25 МПа поглотительная способность Сульфинола в 1,5 раза больше, а при давлении выше 1,27 МПа – в два раза и более. Поэтому важным *преимуществом* Сульфинола является возможность одновременной тонкой очистки газа от H_2S, CO_2, COS, меркаптанов и сероуглерода. При этом степень извлечения меркаптанов составляет 95 %, а наиболее высокая степень извлечения кислых компонентов достигается при суммарном их парциальном давлении 0,7–0,8 МПа, когда степень насыщения Сульфинола приближается к 85 %.

Таблица 4

Технологические параметры очистки газа по способу "Сульфинол"

Показатель	Газ		
	A	B	C
Производительность, тыс. $м^3/ч$	2,83	2,83	2,83
Расход Сульфинола, $л/м^3$ газа	2,85	3,36	4,58
Состав исходного газа (объемная доля компонента), %:			
H_2S	0,65	20,1	51,5
CO_2	8,73	2,0	3,5
CH_4	87,9	71,5	25,8
C_2H_6	0,35	2,0	5,8
C_{3+}	–	3,0	4,8
N_2	2,37	1,4	8,6
Содержание в исходном газе, $мг/м^3$:			
COS	68,7	167,2	192,4
RSH	48,1	34,3	71,0
Содержание в очищенном газе:			
CO_2,% по объему	1	1	1
H_2S, $мг/м^3$	5,7	5,7	5,7
COS + RSH, $мг/м^3$	1	1	1
Концентрация кислых газов в абсорбенте, $м^3/м^3$	33	67	12
Расход пара на регенерацию абсорбента, $кг/м^3$	93	127	132

В табл. 4 приведены технологические параметры очистки природного газа Сульфинолом при давлении 7 МПа и температуре 43 °С [7], откуда видно, что способ обеспечивает тонкую очистку газа при относительно небольших расходах абсорбента. По данным [29], замена МЭА-очистки газа способом "Сульфинол" приводит к увеличению производительности установки по сырью в 1,5 раза. Регенерацию ведут при 65 °С, поэтому расход пара в 2–2,5 раза меньше, чем по МЭА-способу. Реакция ДИПА с CO_2 здесь значительно замедлена и потери абсорбента в четыре раза меньше, чем по МЭА-способу.

Таким образом, абсорбент "Сульфинол" имеет ряд достоинств, обеспечивающих его широкое применение в промышленности:

возможность комплексной очистки газа от H_2S, CO_2, COS, CS_2, RSH, RSR;

высокая абсорбционная емкость для кислых газов от 50 до 127 $м^3/м^3$ (для раствора МЭА она составляет 23–30 $м^3/м^3$);

низкие теплоемкость и давление насыщенных паров и, следовательно, незначительные потери с очищенным газом;

химическая и термическая стабильность (при взаимодействии с CO_2 Сульфинол незначительно деградирует с образова-

нием диизопропанолоксозолидона, который имеет щелочную реакцию и хорошо растворяет кислые газы);

устойчивость против пенообразования при наличии в газе тяжелых углеводородов;

низкий расход энергии на регенерацию (на 30–80 % меньше, чем в процессах аминовой очистки);

не коррозионно-активен.

Недостатком способа "Сульфинол" является преждевременное разгазирование абсорбента. Оно начинается сразу же после стадии дросселирования и приводит к образованию газовых пробок, гидравлическим ударам и вспениванию.

Кроме того, в процессе эксплуатации обнаружилась высокая растворимость в Сульфолане смазки, поэтому в резьбовых соединениях следует использовать тефлон.

На рис.13 приведена принципиальная технологическая схема процесса "Сульфинол" [29]. Природный газ под давлением

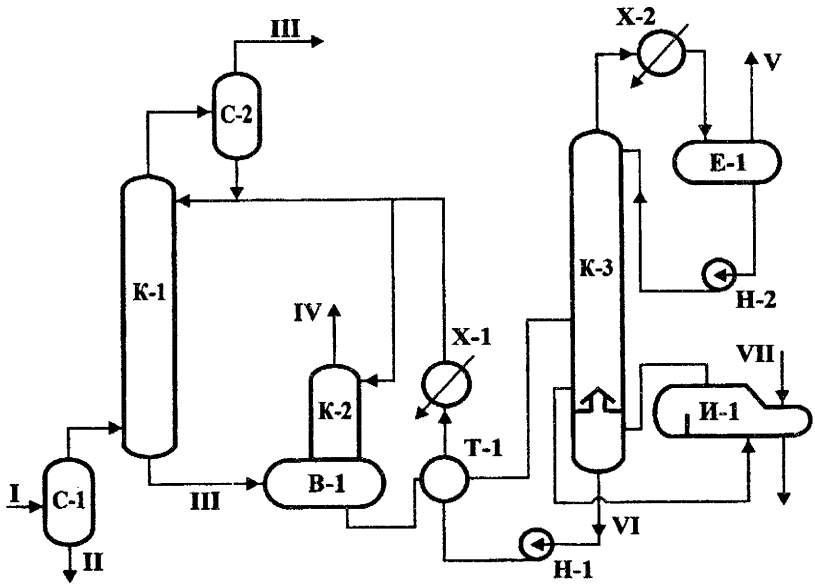


Рис. 13. Принципиальная схема установки очистки газа "Сульфинол":
С-1, С-2 – сепараторы; К-1, К-2 – абсорберы; К-3 – десорбер; В-1 – дегазатор; И-1 – испаритель; Е-1 – емкость орошения; Х-1, Х-2 – холодильники; Т-1 – рекуперативный теплообменник; Н-1, Н-2 – насосы; *I* – сырьевой газ; *II* – капельная жидкость; *III* – очищенный газ на осушку; *IV* – очищенный газ дегазации; *V* – кислый газ на установку Клауса; *VI* – регенерированный раствор сульфинола; *VII* – пар низкого давления

7 МПа поступает во входной сепаратор С-1 для отделения капельной жидкости сконденсировавшейся влаги и тяжелых углеводородов. Газ из сепаратора подается на очистку в абсорбционную колонну К-1, на верх которой подается регенерированный абсорбент "Сульфинол". Очищенный газ из К-1 поступает в сепаратор С-2 для отделения унесенного абсорбента, который объединяется с потоком регенерированного абсорбента и возвращается в К-1. Насыщенный абсорбент с низа К-1 направляется в экспанзер, где за счет понижения давления происходит выделение растворенных углеводородов. Количество газов дегазации в этом процессе ввиду повышенной растворимости углеводородов в физическом абсорбенте значительно больше, чем в процессах аминовой очистки, причем и содержание H_2S в них выше. Поэтому целесообразно осуществлять очистку экспанзерного газа в отдельной колонне. В приведенном варианте схемы абсорбер К-2 для очистки экспанзерного газа (низкого давления) выполнен в одном корпусе с дегазатором В-1. Часть регенерированного абсорбента подается на верхнюю тарелку К-2. В других вариантах схемы экспанзерный газ может возвращаться в поток сырьевого газа после компримирования его до первоначального давления. Частично дегазированный абсорбент после В-1 подогревается в теплообменнике Т-1 обратным потоком регенерированного Сульфинола и поступает на регенерацию в К-3. Кислый газ с верха К-2 проходит через холодильник Х-2 для конденсации паров унесенного абсорбента и поступает в емкость орошения. Кислые газы направляются на установки получения серы, а Сульфинол поступает на верхнюю тарелку К-3 в качестве орошения. Для поддержания температуры десорбции (65 °С) часть абсорбента подогревается в испарителе И-1. Регенерированный Сульфинол с низа К-3 насосом Н-3 подается после охлаждения в рекуперативном теплообменнике Т-1 и водяном холодильнике Х-1 в абсорбционные колонны К-1 и К-2.

Технологическим развитием способа "Сульфинол", предложенным фирмой "Шелл", является соединение его со способом очистки отходящих газов установок Клауса SCOT (Shell Clous Offgas Treating) с получением каскадного способа "Сульфинол-SCOT" [20], который обеспечивает суммарное превращение сероводорода кислых газов на 99,92 %.

Процесс "Укарсол"

Абсорбент состоит из третичного амина (40–45 % метилдиэтаноламина), алкиловых эфиров полиэтиленгликолей (50–55 %)

и воды (до 5 %). Как и в процессе "Сульфинол", в данном случае обеспечивается очистка от всех кислых компонентов.

Действие алканоламинов основано на химической реакции между абсорбентом и кислыми компонентами с образованием сульфидов, гидросульфидов, карбонатов, гидрокарбонатов и карбонатов по реакциям, описанным ранее. Образующиеся соли разлагаются при регенерации с помощью нагрева водяным паром. Максимальная поглотительная способность водных растворов аминов ограничена стехиометрией.

В физических процессах извлечение кислых компонентов из газа происходит за счет физического растворения их в применяемом абсорбенте. При этом, чем выше парциальное давление извлекаемых компонентов, тем выше их растворимость. В отличие от алканоламинов, физические растворители одновременно с H_2S и SO_2 извлекают из газа сераорганические примеси (меркаптаны, серооксид углерода и др.).

Низкая теплоемкость физических абсорбентов в сочетании с низкой теплотой растворения кислых компонентов сокращает энергетические затраты на процесс очистки газа по сравнению с химическими абсорбентами.

К недостаткам физических растворителей (в том числе и применяемого в абсорбенте "Укарсол") относится повышенная растворимость в них углеводородных компонентов газа, что может привести к ухудшению качества серы. Комплексные абсорбенты (каким является "Укарсол") на основе алканоламинов и органических растворителей позволяют эффективно использовать преимущества как хемосорбентов, так и физических растворителей и осуществить одновременную очистку газа от H_2S, SO_2 и сераорганических соединений.

Абсорбент "Укарсол" может быть использован и в тех случаях, когда требуется селективное извлечение H_2S в присутствии CO_2 и допустима грубая очистка газа от меркаптанов. Как показывает опыт эксплуатации установок "Укарсол", при тонкой очистке газа от сероводорода (до остаточного содержания 6 мг/м^3) возможно достижение максимальной степени извлечения RSH – 80 % при степени извлечения CO_2, равной 50 % [34].

Технологическая схема процесса "Укарсол" аналогична схеме установки аминовой очистки, приведенной ранее, и, следовательно, данный процесс может быть реализован на заводе путем оптимизации режима установки аминовой очистки.

Процесс "Укарсол" в 1994 г. прошел длительные испытания на установке аминовой очистки третьей очереди Оренбургского ГПЗ для очистки газов регенерации цеолитов без их предва-

рительного компримирования. Промышленные испытания данной технологии показали возможность получения товарного газа, отвечающего существующим требованиям по содержанию H_2S и RSH в газе.

В дальнейшем с целью разгрузки установок низкотемпературной масляной абсорбции (для очистки от меркаптанов и выделения ПБФ) и блока щелочной очистки ПБФ от RSH предполагалось использовать физико-химический абсорбент "Укарсол" вместо аминового абсорбента для очистки природного газа на третьей очереди ОГПЗ. Испытания показали, что при тонкой очистке от сероводорода (до 20 мг/м^3) одновременно извлекается 40–50 % меркаптанов, что значительно облегчает работу установок низкотемпературной масляной абсорбции и щелочной очистки.

Позднее ВНИИгазом были проведены исследования по изучению физико-химических свойств смесей аминов (ДЭА, МДЭА, ДЭА + МДЭА) с диметиловыми эфирами полиэтиленгликолей в различных соотношениях, на основании чего было рекомендовано использование нового отечественного абсорбента "Экосорб", по свойствам идентичного дорогостоящему импортному "Укарсолу". "Экосорб" разработан на основе компонентов, выпускаемых отечественной промышленностью (АО "Синтез" г. Дзержинск и ПО "Азот" г. Кемерово) и отличается значительно более низкой стоимостью.

Процесс "Экосорб"

В качестве алканоламина в абсорбенте "Экосорб" используются ДЭА, МДЭА или смесь ДЭА + МДЭА. При взаимодействии с H_2S и SO_2 они образуют сульфиды и гидросульфиды, карбаматы, карбонаты и бикарбонаты, которые хорошо растворимы в воде. ДЭА является вторичным амином и может непосредственно реагировать с CO_2 с образованием карбамата (соль замещенной карбаминовой кислоты). Механизм взаимодействия H_2S и CO_2 с вторичными (ДЭА) и третичными (МДЭА) аминами подробно описан ранее.

Извлечение меркаптанов абсорбентом "Экосорб" происходит за счет физического растворения. В растворе RSH диссоциируют на ионы:

$$H_2O,$$

$$RSH \rightarrow RS^- + H^+.$$

Кроме того, меркаптаны, будучи кислотами, могут обратимо

реагировать с аминами с образованием водорастворимых меркаптидов:

$$(\text{амин}) + RSH \rightarrow (\text{амин})^{+} + RS^{-},$$

где R – углеводородный радикал.

Меркаптиды – нестойкие соединения, легко разрушающиеся при нагревании.

Серооксид углерода извлекается также за счет физического растворения в абсорбенте. В водных растворах COS гидролизуется:

$$COS + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2S.$$

Образовавшиеся H_2S и CO_2 поглощаются амином. Серооксид углерода может непосредственно вступать в обратимую реакцию с ДЭА с образованием тиокарбамата (аналогично CO_2), а с МДЭА такая реакция невозможна.

Реакции протекают с выделением теплоты. Снижение давления и повышение температуры ускоряют обратные реакции, на чем основан принцип регенерации насыщенного абсорбента. Десорбция (регенерация) осуществляется при температуре кипения водного раствора абсорбента.

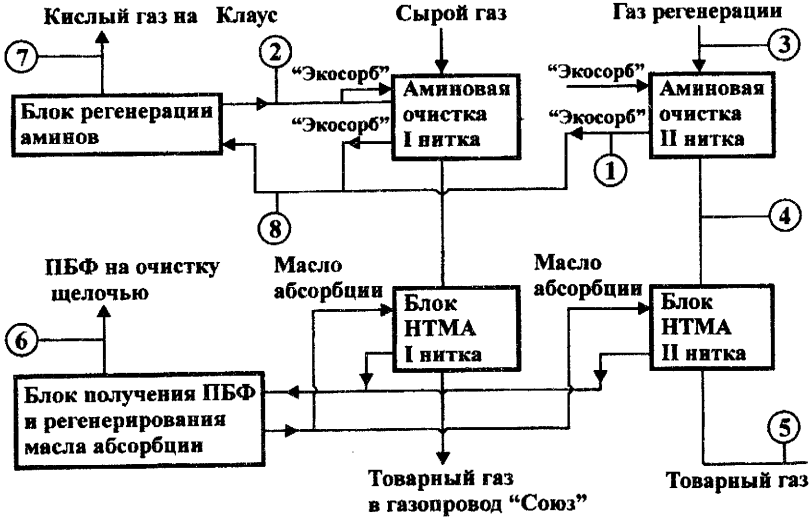


Рис. 14. Блок-схема установки "Экосорб". Точки отбора:
1 – "Экосорб" насыщенный, вторая нитка; *II* – "Экосорб" регенерированный; *3* – газ регенерации на очистку; *4* – обессеренный газ после аминового абсорбера; *5* – товарный газ, очищенный газ регенерации; *6* – ПБФ на щелочную очистку; *7* – кислый газ на установке Клауса; *8* – экспанзерный газ

Абсорбент "Экосорб" прошел промышленные испытания на установке аминовой очистки третьей очереди Оренбургского ГПЗ для очистки газов регенерации цеолитов (первая полунитка) и смеси газов ОГКМ и КГКМ (вторая полунитка). Во время стадии десорбции при регенерации цеолитов содержание RSH и H_2S меняется, достигая пикового значения соответственно 12 и 6,1 г/м^3. Среднее содержание меркаптанов в газах регенерации цеолитов составляет примерно 2 г/м^3 и сероводорода 1,5 г/м^3 (0,1 % по объему). Очистку газов регенерации цеолитов осуществляли при температуре 40 °С и давлении 3,7 МПа, а природного газа – при температуре 20 °С и давлении 5,5 МПа. Блок-схема установки очистки газа от кислых компонентов на ОГПЗ показана на рис. 14.

Проведенные исследования абсоробента "Экосорб" показали, что процесс обеспечивает очистку газа регенерации цеолитов под их собственным давлением от H_2S и CO_2 до требуемых норм (H_2S менее 20 мг/м^3; CO_2 менее 0,03 % по объему) при одновременной очистке газа от RSH на 40–50 %.

АДСОРБЦИОННАЯ ОСУШКА И ОЧИСТКА ГАЗА ОТ МЕРКАПТАНОВ

Адсорбционную очистку газа от сероводорода и сераорганических соединений применяют обычно при небольших концентрациях извлекаемых компонентов в газе, когда необходима тонкая очистка газов от примесей, либо сочетают процессы тонкой очистки газа от меркаптанов и осушки перед подачей газа на низкотемпературную переработку.

Адсорбцией принято называть концентрирование вещества (жидкости или газа) на поверхности или в объеме микропор твердого тела.

Твердое тело, поглощающее вещество, называют адсорбентом, а само поглощаемое вещество – адсорбатом.

Поверхность, приходящаяся на 1 г адсорбента, называется удельной поверхностью. Активные адсорбенты обладают удельной поверхностью до нескольких сот квадратных метров на грамм.

Различают истинную и кажущуюся плотность адсорбента.

Истинная плотность – это масса единицы объема вещества, из которого состоит адсорбент.

Кажущаяся плотность – это масса гранулы адсорбента, отнесенная к ее объему.

Гравиметрическая (насыпная) плотность – это отношение массы вещества к его объему.

Адсорбционная способность цеолитов характеризуется адсорбционной емкостью адсорбента по извлекаемому компоненту и определяется массой извлеченного компонента на единицу массы адсорбента при его максимальном насыщении. Адсорбционная емкость адсорбента может выражаться в мг/г (миллиграмм извлеченного компонента на грамм абсорбента) или в массовых процентах.

В зависимости от природы взаимодействия извлекаемого компонента с твердым поглотителем различают физическую и химическую адсорбцию.

Химическая адсорбция основана на химическом взаимодействии извлекаемого компонента с твердым поглотителем. В качестве адсорбентов в процессах химической адсорбции используют в основном оксиды железа, цинка, меди.

Одним из старейших способов очистки газа от сернистых соединений является процесс очистки поглотителями на основе оксида железа [20], основанный на следующих реакциях:

$$Fe_2O_3 + 3H_2S \rightleftarrows Fe_2S_3 + 3H_2O;$$

$$2Fe_2S_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2Fe_2O_3 + 6S.$$

После полного насыщения оксида железа серой ее извлекают сжиганием этой насыщенной поглотительной массы с последующей переработкой образующегося сернистого ангидрида в серную кислоту.

В промышленности используется также метод хемосорбции для очистки от сернистых соединений с использованием в качестве твердого поглотителя оксида цинка (ГИАП-10). Процесс осуществляется при 200–400 °С. Поглощение сернистых соединений основано на протекании следующих химических реакций:

$$ZnO + H_2S \rightleftarrows ZnS + H_2O;$$

$$2ZnO + CS_2 \rightleftarrows 2ZnS + CO_2;$$

$$ZnO + COS \rightleftarrows ZnS + CO_2;$$

$$ZnO + C_2H_5SH \rightleftarrows ZnS + C_2H_5OH;$$

$$ZnO + C_2H_5SH \rightleftarrows ZnS + C_2H_4 + H_2O.$$

Поглощение CO_2 из газа в этом процессе практически не происходит. При 400 °С и давлении 2–5 МПа (изменение давления внутри этого предела не оказывает заметного влияния на процесс очистки) достигается тонкая очистка природного

газа от сернистых соединений. Остаточное содержание этилмеркаптана в очищенном природном газе составляет менее 1 мг/м^3.

Регенерация поглотителя заключается в окислении сульфида цинка кислородом при 500–550 °С. Сероемкость поглотителя после регенерации снижается на 2–3 %. Степень очистки регенерированным поглотителем такая же, как и свежим.

Основной недостаток процессов химической адсорбции – сложность регенерации твердых поглотителей и их утилизация после отработки, т.е. когда сероемкость снизится настолько, что использование этих адсорбентов становится нецелесообразным.

В связи с этим для очистки природного газа от сернистых соединений в промышленности используются преимущественно методы физической адсорбции. В качестве адсорбентов используют активированные угли, силикагели, а в последние годы, главным образом, синтетические цеолиты, позволяющие сочетать очистку природного газа от сернистых соединений с глубокой осушкой.

Физическая адсорбция. В промышленных условиях процессы адсорбции целевых компонентов осуществляются путем пропускания газового потока через неподвижный слой адсорбента, т.е. имеет место так называемая динамическая адсорбция. В этих условиях поглощение компонентов из газового потока происходит из каналов, образуемых гранулами адсорбента, и ограничивается адсорбционной емкостью слоя. Согласно теории адсорбции, разработанной Н.А. Шиловым и подтвержденной экспериментально, насыщение адсорбента происходит послойно. При прохождении газового потока через слой адсорбента сначала происходит полное насыщение фронтального участка слоя адсорбента, после чего газовый поток "проскакивает" через этот участок практически без изменения, а зона поглощения постепенно перемещается в направлении движения газового потока. После насыщения всего слоя абсорбента происходит "проскок" всех компонентов через слой адсорбента.

Время от начала пропуска газа до проскока называется динамической активностью слоя.

В качестве адсорбентов в процессах тонкой очистки газа от меркаптанов и осушки используют оксид алюминия, активированные угли, силикагели и цеолиты.

Оксид алюминия – самый дешевый адсорбент, устойчив по отношению к капельной влаге, обеспечивает точку росы минус 60 °С при высоком влагосодержании газа. Главным недостат-

ком этого адсорбента является повышенная склонность адсорбировать углеводороды, вследствие чего происходит быстрое насыщение и требуется частая регенерация адсорбента. Высокая температура регенерации (чтобы десорбировать углеводороды) вызывает спекание и перекристаллизацию Al_2O_3. Поэтому его целесообразно использовать только в качестве защитного слоя для других адсорбентов (например, цеолитов) при очистке и осушке влажного газа.

Адсорбционная активность силикагелей сильно зависит от размера их пор: чем меньше размер пор, тем больше адсорбционная активность. Но мелкопористые силикагели дороже и быстро разрушаются в присутствии капельной влаги. Для получения низких точек росы используют двухступенчатую адсорбцию: в первой зоне адсорбции располагается высокопористый силикагель (диаметр пор 3–5 нм), а во второй зоне – мелкопористый (диаметр 1,5 – 3 нм). Силикагели, так же как и Al_2O_3, адсорбируют углеводороды, причем на стадии регенерации C_1–C_4 углеводороды десорбируются полностью, а углеводороды C_5 и выше – не полностью.

Активированный уголь марки СКТ хорошо адсорбирует меркаптаны, но присутствие в газах тяжелых углеводородов резко снижает сорбируемость меркаптанов. Введение в активированные угли оксидов металлов (Cu, Cr, Ni, Fe, Mn) увеличивает их поглотительную способность к сераорганическим соединениям. Для десорбции меркаптанов используется очищенный природный газ или азот. Регенерация проводится при 300 °С. При промышленном применении процесса возникает проблема очистки газов регенерации.

Преимущество цеолитов – их способность избирательно поглощать сероводород, меркаптаны и тяжелые сернистые соединения из потоков газа. Для очистки газов от сернистых соединений наибольшее распространение получили синтетические цеолиты, полученные на основе щелочных или щелочноземельных алюмосиликатов со структурами NaX и NaA. Цеолиты имеют входные окна и полости в молекулярной решетке, размеры которых строго постоянны. Благодаря правильной структуре цеолиты обладают уникальной способностью разделять молекулы по их размерам, т.е. обладают молекулярноситовым эффектом, поэтому их называют также молекулярными ситами.

Адсорбент с однородными порами получают путем катионного обмена, различный диаметр пор – за счет катионов натрия или кальция или путем регулирования содержания силиката в кристаллической решетке.

Кроме того, в кристаллах цеолитов высокое содержание воды, которая удаляется из кристаллов при нагревании их до 300 °С. В обезвоженном состоянии кристаллическая решетка цеолитов обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к парам воды и газам. Сродство цеолитов к воде больше, чем к другим компонентам газа, так как решетка цеолита стремится восстановить максимальное содержание воды. Это объясняется сильной полярностью воды и щелочей в цеолитовой решетке. Вследствие этого сильнее всего адсорбируются те компоненты газовой смеси, которые обладают наибольшим дипольным моментом. Полярность при адсорбции является, таким образом, решающим фактором: чем выше полярность компонентов газовой смеси, тем активнее он проникает в цеолитовую решетку. Так, например, молекула воды по причине своей высокой полярности всегда вытесняет молекулы меркаптанов и сероводорода. То же самое можно сказать о диоксиде углерода и сероводороде: сероводород способен вытеснять молекулы диоксида углерода вследствие более высокой полярности. Таким образом, в процессе адсорбции в адсорбере создается зона: вода – меркаптаны – сероводород – диоксид углерода, т.е. на цеолитах имеет место вытеснительная адсорбция.

С увеличением времени адсорбции происходит более полное вытеснение компонентов со слабо выраженной диполностью.

Таким образом, наряду с очисткой газа от меркаптанов происходит более полное извлечение влаги, за счет чего точка росы очищаемого газа снижается до минус 70 °С.

Десорбция поглощенных компонентов происходит в обратном порядке: диоксид углерода – сероводород – меркаптаны – вода. Поэтому режим регенерации выбирают из условия полной десорбции воды.

Для увеличения срока службы цеолитов газ перед подачей в абсорбер целесообразно подвергать предварительной осушке и очистке либо использовать в адсорбере защитный слой, состоящий из более дешевых адсорбентов – активной окиси алюминия, силикагеля или отработанного цеолита.

Исследования характера адсорбционной емкости цеолитов по серосодержащим соединениям в процессе циклической работы показали, что емкость цеолитов снижается в течение первых 5–10 циклов, а затем стабилизируется на уровне 75 % от первоначального значения.

Активность цеолита зависит от температуры, давления и линейной скорости газа. Повышение температуры снижает степень очистки газа. Так, при повышении температуры от 20–25 до 60–70 °С активность цеолитов снижается на 20–40 %.

С увеличением общего давления очистки газа активность цеолитов возрастает. При увеличении линейной скорости газа в зоне адсорбции примерно в шесть раз (от 0,05 до 0,3 м/с) активность цеолитов снижается на 35–40 %.

Регенерация адсорбентов основана на снижении поглотительной емкости адсорбента с повышением температуры. Однако возрастание температуры слоя адсорбента не обеспечивает полного выделения поглощенных компонентов, и для повышения эффективности процесса для регенерации используют горячий отдувочный газ. Присутствие отдувочного газа в системе снижает парциальное давление адсорбированных компонентов и способствует их десорбции. Одновременно отдувочный газ выполняет функции теплоносителя.

Основными методами регенерации адсорбентов являются: термическая десорбция, вытеснительная десорбция, вакуумная десорбция и десорбция за счет перепада давлений. В промышленных условиях ни один из перечисленных методов не обеспечивает полной регенерации адсорбента и срок службы адсорбента ограничен.

В промышленных процессах сероочистки и осушки газов наиболее широкое применение получил метод термической десорбции, заключающийся в нагреве слоя адсорбента до 320–350 °С очищенным и осушенным природным газом. Этот метод нашел широкое применение на установках адсорбционной сероочистки газа Оренбургского ГПЗ и Оренбургского гелиевого завода (ОГЗ).

Анализ работы установок очистки и осушки газа на цеолитах Оренбургского гелиевого завода и Оренбургского ГПЗ показал, что основной причиной дезактивации цеолитов является их закоксовывание, что приводит к необходимости замены цеолитов на свежие. Закоксовывание цеолитов приводит к снижению их емкости, уменьшению нагрузки по перерабатываемому газу, и как следствие, к снижению технико-экономических показателей процесса. Отложения кокса происходят как на внутренней поверхности цеолита, так и на наружной. При этом отложения на внутренней поверхности приводят к изменению общего сорбционного объема цеолита, а отложения на наружной поверхности – к закупорке устьев пор и диффузионным затруднениям.

Закоксовывание цеолитов обусловлено влиянием следующих факторов:

воздействие высокой температуры на стадии десорбции (320–350 °С);

относительно высокое рабочее давление (4,0–4,5 МПа);

наличие в очищаемом газе продуктов, склонных в условиях регенерации адсорбента к деструкции с последующей конденсацией и полимеризацией (высококипящие и ароматические углеводороды, меркаптаны, гликоли, амины);

природа используемого адсорбента, обладающего каталитическим действием в реакциях крекинга и полимеризации.

Для снижения степени закоксовывания адсорбентов принимают следующие меры:

улучшение подготовки сырья (увеличение числа ступеней сепарации для более полного отделения тяжелых углеводородов и реагентов с предыдущей ступеней очистки газа);

ведение процесса при оптимальном режиме;

подбор и применение высокоселективных адсорбентов;

понижение каталитической активности адсорбента путем введения ингибиторов;

удаление коксовых отложений с поверхности адсорбента в процессе окислительной регенерации в потоке кислородсодержащего инертного газа (азот в смеси с воздухом).

Промышленные установки адсорбционной осушки и очистки газа от меркаптанов включают в себя сепараторы для предотвращения попадания капельной жидкости; адсорберы, заполненные стационарным слоем цеолита (обычно марки NaX), теплообменники и огневые подогреватели. Газ проходит через адсорбер сверху вниз. Цикл работы адсорберов включает стадии адсорбции, регенерации и охлаждения. Адсорбция осуществляется при температуре 30–40 °С и давлении 5–6 МПа. Регенерацию осуществляют при давлении, близком к атмосферному, путем подачи в адсорбер очищенного газа, нагретого в печи до 300–400 °С. Основным недостатком здесь является необходимость дополнительной очистки от сернистых соединений газов регенерации, которые составляют 10–20 % от основного потока.

На рис. 15 представлена технологическая схема установки, действующей на Оренбургском ГПЗ, предназначенной для очистки и осушки природного газа от меркаптанов на цеолитах марки NaX. Проектная производительность установки 6 млрд. $нм^3/год$.

Сырьем установки является природный газ установок аминовой очистки от сероводорода и диоксида углерода с первой и второй очередей ОГПЗ, соответствующий требованиям ГОСТ 5140–83 "Газы горючие природные, подаваемые в магистральные газопроводы" и ГОСТ 5542–78 "Газы природные топливные для коммунально-бытового назначения": содержание диоксида углерода – не более 0,03 % по объему; содержание сероокиси углерода – не более 50 $мг/м^3$ в расчете на серу; содер-

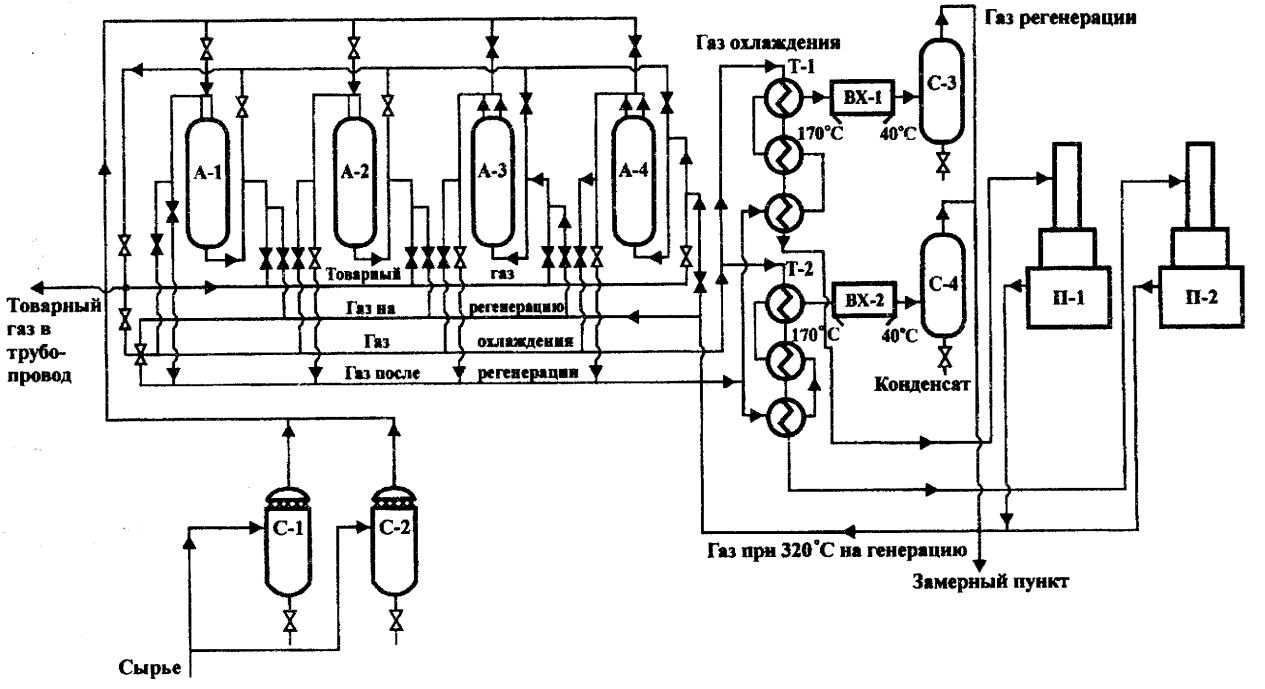


Рис. 15. Схема установки очистки газа от меркаптанов У-192 ОГПЗ:
А-1, А-2 – стадия адсорбции; А-3 – на регенерации; А-4 – на охлаждении

жание сероводорода – не более 20 мг/м^3. Несоответствие данному стандарту имеет место только по содержанию меркаптанов (300–400 мг/м^3 в расчете на серу).

Усредненный состав природного газа, поступающего на адсорбционную очистку, % по объему: азот – 5,36; метан – 87,65; этан – 4,34; пропан – 1,71; изобутан – 0,26; *н*-бутан – 0,47; изопентан – 0,12; *н*-пентан – 0,08; гексан и высшие – 0,01; меркаптаны – 350 мг/м^3.

Остаточное содержание сероводорода в очищенном газе – до 0,14 мг/м^3, меркаптанов – до 10 мг/м^3.

Природный газ, очищенный от сероводорода и осушенный до точки росы минус 10 – минус 15 °С на установках первой и второй очередей ОГПЗ, поступает в распределительный коллектор блока адсорбции с температурой не более 45 °С и давлением не более 5,5 МПа. Из коллектора газ поступает в вертикальные сепараторы С-1 и С-2, где отделяется вода, гликоль и жидкие углеводороды, а газ с верха сепараторов отводится и подается в коллектор блока адсорберов (см. рис. 15). Жидкость с низа сепараторов сбрасывается в дренажную емкость (на схеме не показана).

Из коллектора блока адсорберов газ поступает параллельно в два адсорбера, проходит сверху вниз через слой цеолита, на котором происходит процесс адсорбции сернистых соединений и влаги.

Адсорбер представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 4 м. Высота слоя адсорбента 4,8 м. Продолжительность адсорбции 8 ч, регенерации 4 ч, охлаждения 4 ч.

Очищенный от меркаптанов и осушенный газ отводится с низа адсорберов и поступает в общий коллектор товарного газа и затем направляется потребителю. Часть очищенного газа подается в коллектор газа охлаждения, откуда затем направляется на охлаждение одного из адсорберов после регенерации.

Пройдя слой цеолитов, газ охлаждения нагревается и поступает в трубное пространство трехсекционных теплообменников Т-1 и Т-2. После теплообменников газ поступает в блок огневых подогревателей в конвекционные камеры печей П-1, П-2. Газ проходит через змеевик печи, нагревается теплом сжигаемого топливного газа, поступает в коллектор газа регенерации и затем в один из адсорберов, находящихся на стадии регенерации. Газ регенерации, выходящий с верха адсорбера, разделяется на два потока и поступает в межтрубное пространство теплообменников Т-1, Т-2.

Охлажденный до температуры 170–180 °С газ регенерации поступает в воздушные холодильники ВХ-1, ВХ-2, где охлаждается до 40 °С и поступает в сепараторы С-3, С-4 для отделения конденсата.

Газ с верха сепараторов, объединившись в один поток, направляется на замерный пункт и затем на регенерацию или потребителю в качестве топлива.

Конденсат направляется на установку стабилизации. Стабилизация осуществляется за счет снижения давления и подвода тепла в нижнюю часть стабилизационной колонны.

На ОГЗ адсорбционной очистке от меркаптанов подвергают сжиженные углеводородные газы или широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ).

Переработка углеводородного сырья на ОГЗ на установке У-26 может осуществляться по двум схемам:

1. ШФЛУ → отделение 540 (получение сжиженных углеводородных газов и стабильного конденсата из ШФЛУ) → отделение 550 (адсорбционная очистка сжиженных углеводородных газов) → отделение 560 (получение БТ и СПБТ из сжиженных углеводородных газов).

2. ШФЛУ → отделение 550 (адсорбционная очистка ШФЛУ) → отделение 540 (получение сжиженных углеводородных газов и стабильного конденсата из ШФЛУ) → отделение 560 (получение БТ и СПБТ из сжиженных углеводородных газов).

Очистка ШФЛУ и сжиженных углеводородных газов предусмотрена в жидкой фазе на синтетических цеолитах NaX в цилиндрических адсорберах вертикального типа. Схема очистки – четырех- или двухадсорберная. Регенерация цеолитов в адсорберах производится продувкой нагретым в печи до 320 °С очищенным природным газом. Технологические схемы установок адсорбционной очистки и осушки, действующих на ОГЗ, аналогичны рассмотренной выше установки ОГПЗ. Отличаются схемы только числом адсорберов и используемыми циклограммами. Адсорбционная очистка и осушка на У-26 ОГЗ проводятся как подготовительный этап к получению товарных продуктов – смеси пропан-бутана технического (СПБТ), пропана технического (ПТ) и бутана технического (БТ) – на установке ректификации сжиженных газов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

Каталитические методы очистки газа от кислых компонентов основаны на взаимодействии извлекаемых компонентов с одним из компонентов газа или со специально введенным в смесь веществом на твердом катализаторе. Действие катализаторов сводится к многократному промежуточному химическому взаимодействию катализатора с реагирующими веществами, в результате которого образуются промежуточные соединения, распадающиеся в определенных условиях на целевой продукт и регенерированный катализатор.

Каталитические методы можно разделить на две группы: восстановительные и окислительные.

К восстановительным способам очистки газа от сернистых соединений относят каталитическое гидрирование и гидролиз. Эти методы используют в тех случаях, когда в газе присутствуют различные сернистые соединения, которые невозможно полностью удалить более простыми и дешевыми способами, например абсорбцией или адсорбцией. В некоторых случаях эти методы наиболее эффективны для очистки как технологических, так и природных газов.

Восстановительные процессы осуществляются с подачей в поток очищаемого газа водорода, при взаимодействии с которым все сернистые соединения (COS, CS_2, RSH и т.п.) превращаются в сероводород. Степень превращения сернистых соединений в этих процессах может достигать 99,9 %. Недостаток этих процессов (помимо их высокой стоимости) – необходимость дальнейшей абсорбционной очистки газа от сероводорода, например, растворами аминов, позволяющей достигать тонкой очистки газа от сероводорода.

В процессах гидрирования используются катализаторы на основе железа, кобальта, никеля, молибдена, меди, цинка [29, 36]. В промышленности наибольшее распространение для гидрогенизационных способов очистки газов получили алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые катализаторы, представляющие собой оксиды CoO (до 5 %) и MoO_3 (15 %) или NiO (10 %) и MoO_3 (10 %), нанесенные на активный Al_2O_3.

Все катализаторы в процессах очистки сульфидируются в результате взаимодействия сернистых соединений газа с компонентами катализатора, образуя сульфиды FeS, FeS_2, NiS, Ni_3S_2, Co_9S_8, CoS, Co_6S_9. Активность катализаторов зависит от

присутствия в катализаторах сульфидов и растворенной серы. В связи с этим, если в очищаемом газе отсутствуют сероводород или серооксид углерода, используют предварительно сульфидированный катализатор, содержащий 1–4 % сульфидов.

Процесс гидрирования проводят обычно при температуре 300–400 °С, объемной скорости подачи сырья 1000–5000 $ч^{-1}$ и давлении 0,1–4,0 МПа. Расход водорода в этих процессах составляет от 1 до 10 % от расхода сырья.

Этот метод очистки ограниченно используется в процессах сероочистки природного газа вследствие неоправданно высоких затрат. Для природных газов, где более устойчивые сераорганические соединения, такие как сульфиды и тиофены, практически отсутствуют, бывает достаточно для тонкой очистки газа совмещение метода аминовой очистки от сероводорода и CO_2 с адсорбционной очисткой от меркаптанов; либо сочетание аминовой очистки и щелочной; либо использование метода очистки физико-химическими абсорбентами ("Укарсол", "Экосорб" и др.), т.е. использовать абсорбционные и адсорбционные процессы, капитальные и эксплуатационные затраты которых существенно ниже по сравнению с каталитическими. В большей степени эти методы нашли применение для очистки коксового газа и других газов нефтепереработки. Хотя в последние годы каталитическим методам начали уделять больше внимания как перспективным процессам очистки природных и технологических газов с низким содержанием серы.

Метод каталитического окисления основан на каталитическом воздействии сераорганических соединений с кислородом и образовании легкоудаляемых соединений серы либо элементарной серы.

В окислительных процессах очистки сернистых газов с получением серы используют различные группы катализаторов: активный оксид алюминия, природный боксит, алюмосиликат с добавками меди, оксид алюминия с добавками оксида хрома и др.

СредазНИИгаз совместно с Мубарекским ГПЗ разработал каталитический метод с использованием активной формы оксида алюминия для очистки природного газа с низким содержанием сероводорода с получением товарной серы [2]. Сущность метода заключается в следующем: природный газ, содержащий сероводород, подогревается до 250–300 °С, смешивается с воздухом, который дозируется в количестве, необходимом для окисления сероводорода, по реакции

$$H_2S + 1/2\ O_2 = H_2O + 1/8\ S_8 + Q$$

и поступает в зону каталитической реакции, где протекает окисление сероводорода до элементарной серы. Затем газ, содержащий пары серы, отводится из зоны реакции и охлаждается. При охлаждении сера конденсируется и отделяется от газа, а очищенный газ направляется на дальнейшую переработку.

Там же предложен новый способ получения элементной серы [2] с использованием катализатора (Al_2O_3 + 5 % CrO_3) при поддержании в газообразных углеводородах содержания водяных паров в количестве 1–2 %. Метод использовали для очистки технологического газа с высоким содержанием SO_2 (62 %), содержащего 37 % CH_4 и 1 % H_2O. Технологический газ при температуре 750 °С пропускают с объемной скоростью 1500 $ч^{-1}$ через реактор, заполненный катализатором. Выход продуктов следующий: S – 85,6 %; H_2S – 11,4 %; COS – 1,2 %; SO_2 – 1,8 % по объему.

В Институте органической и физической химии им. А.Е. Арбузова разработан новый катализатор для очистки углеводородного газа от сернистых соединений и получения серы. Катализатор имеет повышенную стабильность и сохраняет ее после многократной регенерации без заметного снижения первоначальной активности. Это достигается тем, что катализатор содержит 4–10 % по массе меди и 90–96 % предварительно обработанного раствором карбоната аммония алюмосиликата. Использование меди в качестве активного компонента позволяет удалять из очищаемой фракции все сернистые соединения. Этот катализатор имеет ряд преимуществ перед традиционным Al_2O_3.

Разработаны также способы каталитического окисления сернистых соединений газа до сернистого ангидрида, например процесс "Катасульф" (железосолодовый метод).

В процессе "Катасульф" очищаемый газ пропускают через каталитический реактор при температуре около 400 °С. При этом сероводород и часть органической серы окисляются до SO_2. Отходящий из каталитического реактора газ охлаждается в теплообменнике поступающим на очистку газовым потоком, а затем подается в абсорбционную колонну, где SO_2 поглощается раствором сульфита – бисульфита аммония. Эти процессы применяются в основном для очистки газа с низким содержанием серы и более подробно изложены в гл. 3 при рассмотрении способов доочистки отходящих газов установок Клауса.

В настоящее время активно разрабатываются новые окислительные каталитические процессы, более широкое использование которых представляется перспективным.

МЕМБРАННЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ КИСЛЫХ КОМПОНЕНТОВ

Процессы мембранного разделения газовых смесей основаны на различной проницаемости компонентов газов через жесткую селективно-проницаемую перегородку, разделяющую массообменный аппарат на две рабочие зоны. Селективно-проницаемая перегородка состоит из собственно мембраны, пористой подложки и конструктивных деталей, обеспечивающих механическую прочность.

Разделяемая газовая смесь в мембранном аппарате под давлением поступает в напорный канал, где в результате различной проницаемости компонентов через мембрану происходит изменение состава смеси: легкопроникающие компоненты смеси (пермеат) после прохождения через селективный слой мембраны выводятся с установки через дренажный канал, а смесь, обогащенная труднопроникающими компонентами (ретант) и не способная проникать через слой мембраны, выводится из разделительного аппарата.

Все мембраны в зависимости от возможности фазового массопереноса можно разделить на две группы – с пористой и сплошной матрицей [15].

Пористость – это степень открытости мембраны, которая характеризуется количественно объемом пустот в ней, тогда как под размером пор понимают средний диаметр отдельных пор.

Мембраны могут быть достаточно однородными по всей толщине: от верхней их стороны к нижней (изотропные), или же такими, когда структура при переходе от одной стороны к другой сильно разнится (анизотропные).

Для селективного выделения CO_2 и H_2S из смесей газов, содержащих в основном метан, в промышленном масштабе используют только полимерные мембраны или мембраны на основе блок-сополимеров. Перспективным вариантом этого процесса является "мембранный катализ": использование квазижидких мембран, на поверхности которых материал мембраны (для CO_2 и H_2S это щелочи или соли щелочных металлов) обратимо взаимодействует с выделяемым компонентом, облегчая

перенос последнего в виде комплекса с поглотителем через мембрану.

Применение такого рода мембран со сверхвысокой селективностью (со значением на смеси CO_2–CH_4 фактора разделения α в несколько тысяч единиц) позволяет существенно повысить эффективность очистки газа от кислых компонентов.

Особенно эффективно применение мембранной технологии для очистки природного и нефтяного газов от CO_2 для увеличения нефтеотдачи пластов [45]. При этом производительность установки может быть легко наращена простым увеличением числа мембранных модулей. При этом эффективная работа последних невозможна без предварительной обработки газовой смеси: осушки, сепарации и фильтрации от механических примесей.

В настоящее время уже традиционной стала точка зрения, что даже при низкой концентрации CO_2 в газе (4 % по объему) затраты на тонкую доочистку с использованием абсорбционного диэтаноламинового (ДЭА) и мембранного методов оказываются сравнимыми [40]. Отмечено также, что присутствие H_2S и других серосодержащих примесей в очищаемом газе не влияет на рабочие характеристики полых волокон полимерных мембран: поскольку проницаемость сероводорода выше, чем диоксида углерода, то пермеат оказывается обогащенным как тем, так и другим газом.

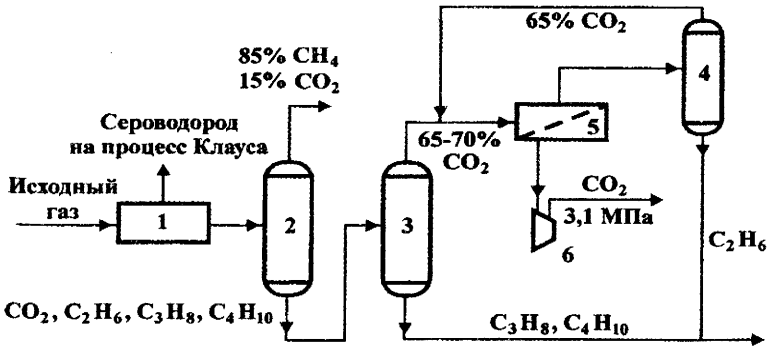


Рис. 16. Схема очистки углеводородных газов от кислых компонентов с использованием мембранного модуля:
1 – абсорбер (очистка этаноламином); *2* – колонна-деметанизатор; *3, 4* – дистилляционные колонны (фракционирования); *5* – мембранные модули; *6* – компрессор

Примером сочетания абсорбции, дистилляции и мембранного разделения для очистки углеводородных газов от CO_2 и H_2S является метод, разработанный компанией "Флюор" [44]. По этому методу (рис. 16) исходный газ предварительно селективно очищают от сероводорода (примерно до 0,5 % по объему H_2S) на двух последовательных ступенях абсорбции растворами этаноламина.

Далее поток газа (26 250 $м^3/ч$), содержащего 30 % (по объему) CO_2, подают на ректификационную колонну – деметанизатор, в котором в качестве верхнего продукта получают смесь 85 % (по объему) CH_4 и 15 % (по объему) CO_2, а кубовый остаток представляет собой азеотропную смесь диоксида углерода, этана и других тяжелых углеводородов. По традиционной технологии эту смесь разделяли методом экстрактивной дистилляции.

По способу "Флюор" газовую смесь после деметанизатора направляют в колонну фракционирования, в которой "кубовым продуктом" являются пропан, бутан и другие тяжелые углеводороды, а сверху из колонны выводят азеотропную смесь CO_2 с C_2H_6 (молярная доля CO_2 65–70 %).

Этот поток и разделяют в мембранном аппарате. Поскольку фактор разделения смеси $CO_2 - C_2H_6$ выше, чем $CO_2 - CH_4$ (например, для ацетатцеллюлозной мембраны "Сепарекс" $\alpha_{CO_2/C_2H_6} = 44 \div 52$ по сравнению с $\alpha_{CO_2/CH_4} = 22 \div 26$), то пермеат – практически чистый диоксид углерода; после сжатия компрессором его можно использовать как продукт, к примеру, для увеличения нефтеотдачи пластов.

Сравнение затрат на реализацию предложенного метода с включением мембранных модулей с традиционными этаноламиновыми вариантами свидетельствует о некоторой (20–25 %-ной) экономии эксплуатационных затрат и капитальных вложений за счет включения стадии мембранного разделения [40].

Глава 3 ОСУШКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Осушка природных газов осуществляется абсорбцией или адсорбцией. Преимущества жидких поглотителей по сравнению с твердыми сорбентами заключаются в следующем: низкие перепады давления в системе; возможность осушки газов, содержащих вещества, отравляющие твердые сорбенты; меньшие капитальные и эксплуатационные расходы. Однако степень осушки, а следовательно, и депрессия точки росы при применении жидких поглотителей меньше, чем при использовании твердых сорбентов.

Осушка – процесс извлечения парообразной влаги из газа. Остаточное содержание влаги регламентируется точкой росы осушенного газа.

Точка росы – это наивысшая температура, при которой при данных давлении и составе газа могут конденсироваться капли влаги.

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

Влагоемкость (влагосодержание) газа – максимальное количество влаги (кг), необходимое для насыщения газа при заданных давлении и температуре.

Абсолютная влажность – фактическое количество влаги (в граммах), содержащееся в одном кубическом метре влажного газа.

Относительная влажность – это отношение массы водяного пара (в % или долях), фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же давлении и температуре, т.е. это отношение абсолютной влажности газа к его влагосодержанию. Относительную влажность φ также выражают отношением парциального давления водяных паров в газе $p_к$ к давлению насыщенного пара p при той же температуре:

$$\varphi = p_г / p.$$

Степень осушки газа (депрессия точка росы) задается в зависимости от того, куда предполагается направлять газ – потребителю или на дальнейшую переработку. Если газ направляют потребителю, то выбор точки росы осушенного газа осу-

ществляют исходя из того, чтобы точка росы газа по влаге была на несколько градусов ниже минимальной температуры, до которой газ может охлаждаться в процессе транспортировки, во избежание конденсации влаги и образования жидкостных пробок в трубопроводе. Если же газ предполагается направлять на дальнейшую переработку, например на разделение методом низкотемпературной конденсации или ректификации, то точка росы осушенного газа задается исходя из предполагаемой рабочей температуры последующих стадий переработки.

При необходимости используют сочетание процессов абсорбционной и адсорбционной осушки. Например, на Оренбургском ГПЗ имеют место следующие цепочки процессов очистки и переработки газа:

газ → сепарация → аминовая очистка → осушка гликолем → → низкотемпературная масляная абсорбция (сухой газ в трубопровод) → щелочная очистка ПБФ → адсорбционная осушка ПБФ на цеолитах → пропан-хладагент к потребителю;

газ → сепарация → аминовая очистка → осушка гликолем → → адсорбционная осушка газа на цеолитах → газ на гелиевый завод.

Очищенный природный газ, направляемый на гелиевый завод, обязательно подвергают адсорбционной очистке на цеолитах, так как к сырью установок низкотемпературной переработки предъявляются достаточно жесткие требования по содержанию влаги (точка росы должна быть не выше минус 70 °С).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИКОЛЕЙ

В настоящее время для абсорбционной осушки применяются в основном диэтиленгликоль (ДЭГ) и триэтиленгликоль (ТЭГ); реже, при осушке впрыском в теплообменники в качестве ингибитора гидратообразования используется этиленгликоль (ЭГ) (табл. 5 и 6). Ряд производных ди- и триэтиленгликоля или побочные продукты, получаемые при их производстве (этилкарбитол, тетраэтиленгликоль, пропиленгликоль и др.), хотя и обладают высокой гигроскопичностью, широкого применения в качестве осушающих агентов не нашли [3].

Таблица 5

Свойства химически чистых гликолей [17]

Показатель	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ
Относительная молекулярная масса	62,07	106,12	150,17
Плотность, г/см^3, при температуре,°С:			
20	1,11	1,118	–
15	1,117	1,119	1,1274
Температура кипения (в °С) при давлении, кПа:			
101	197	245	285
6,7	123	164	198
1,3	91	128	162
Температура, °С:			
начала разложения	164	164,5	206
замерзания	−12,6	−8	−7,6
вспышки (в открытом тигле)	115	143,3	166,5
воспламенения на воздухе	–	350,5	173,9
Скрытая теплота парообразования (в Дж/кг) при давлении 101 кПа	$763{,}6 \cdot 10^3$	$600 \cdot 10^3$	$397{,}6 \cdot 10^3$
Коэффициент объемного расширения при 0–50 °С	0,00062	0,00064	0,00069
Коэффициент рефракции при 20 °С	1,4318	1,4472	1,4559
Поверхностное натяжение (в Н/м) при температуре, °С:			
25	$46{,}49 \cdot 10^{-3}$	$48{,}5 \cdot 10^{-3}$	–
20	–		45,2
Вязкость (в мПа · с) при температуре, °С:			
20	20,9	26,28	22,45
15	26,09	35,7	47,8

Таблица 6

Технические условия на товарные гликоли, выпускаемые отечественной промышленностью [17]

Показатель	Марка ЭГ		
	А	Б	В
Плотность при 20 °С, г/см^3	1,114–1,115	1,11–1,115	Не ниже 1,11
Температура кипения при давлении 101 кПа, °С:			
начало, не ниже	196	194	193
после отгона 90 мл дистиллята, не выше	–	–	–
конец, не выше	199	200	200
Объем отгона в указанных температурных пределах (в мл), не менее	95	96	90
Содержание, % по массе:			
основного вещества, не менее	99,5	98	96
золы, не более	0,01	0,03	0,03
влаги, не более	0,3	Не нормируется	Не нормируется
этиленгликоля, не более	–	–	–
Число омыления, мг КОН, не более	–	–	–
Цвет (номера шкалы цветности), не выше	10	Не нормируется	Не нормируется

Продолжение табл. 6

Показатель	Марка ДЭГ		
	ДП	ДН	ДГ
Плотность при 20 °С, г/см^3	1,115–1,1163	1,115–1,1163	1,115–1,1163
Температура кипения при давлении 101 кПа, °С:			
начало, не ниже	244	241	240
после отгона 90 мл дистиллята, не выше	Не определено	246,5	246,5
конец, не выше	247,5	250	250
Объем отгона в указанных температурных пределах (в мл), не менее	98	96	96
Содержание, % по массе:			
основного вещества, не менее	98,7	96,5	96,5
золы, не более	–	–	–
влаги, не более	0,1	0,4	0,4
этиленгликоля, не более	0,2	1,0	Не определено
Число омыления, мг КОН, не более	0,1	0,4	0,4
Цвет (номера шкалы цветности), не выше	30	Не определено	Не определено

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС ОСУШКИ

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

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

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

Велика роль концентрации абсорбента. Чем меньше воды содержится в абсорбенте, тем ниже точка росы осушаемого газа. Обычно для осушки газов, имеющих температуру 0–40 °С, применяют растворы, содержащие 90–98,5 % ДЭГ или 95–99 % ТЭГ (рис. 17). Из приведенного графика видно, что ДЭГ с массовой долей 98 % обеспечивает большее снижение точки

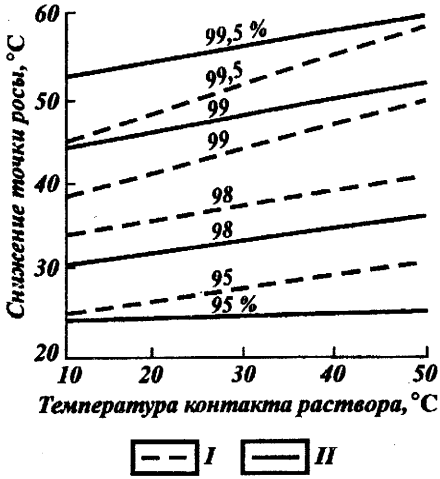


Рис. 17. Гигроскопичность ДЭГ (*I*) и ТЭГ (*II*) при больших массовых долях (в %)

росы, чем ТЭГ. При массовой доли 99 % ТЭГ становится более эффективным.

Газ, имеющий температуру выше 40 °С, осушается ДЭГ или ТЭГ с массовой долей 98,5–99,8 %. Применение ТЭГ особенно перспективно в связи с необходимостью глубокой осушки газов северных месторождений, а также газов, содержащих сероводород. Благодаря низкой летучести потери ТЭГ с сухим газом ниже, чем ДЭГ.

При осушке газов, охлажденных до минус 30–40 °С, методом впрыска в теплообменники, используют растворы моноэтиленгликоля с массовой долей 75–85 % для снижения температуры замерзания абсорбента.

УСЛОВИЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ГЛИКОЛЕЙ

Существенное влияние на процесс осушки оказывает глубина регенерации раствора поглотителя, насыщенного водой (табл. 7). При содержаниях регенерированных растворов, равных 96–97,5 %, применяется десорбция при давлении немногим выше атмосферного. Более концентрированные растворы гликолей можно получить за счет проведения регенерации под вакуумом, с подачей отдувочного газа (очищенного и осушенного природного газа или любого инертного газа, например азота и т.п.) или использованием азеотропной перегонки.

Таблица 7

Температуры регенерации гликолей и возможные депрессии точек росы

Показатель	ДЭГ	ТЭГ	Тетраэтиленгликоль
Температура, °С:			
кипения при давлении 101 кПа	245	235	314
начала разложения	164*	206	238
регенерации	149–163	178–196	204–224
Наибольшая депрессия точки росы, С°	56	69	–

*Допускается температура регенерации 174 °С для ДЭГ и 210 °С для ТЭГ, так как при этих температурах разложения незначительны [17].

Для регенерации гликолей под вакуумом используется остаточное давление 0,06–0,08 МПа. В этом случае регенерацией ДЭГ при температуре 120–150 °С достигается массовая доля регенерированного раствора, равная 98,5–99,3 %, а регенерацией ТЭА при температуре 204 °С – 99,5 %. Депрессия точки росы в этих случаях достигает 50–70 °С.

Подаваемый отдувочный газ снижает парциальное давление водяных паров и обеспечивает получение массовой доли гликоля до 99,8 %. Расход газа отпарки составляет 10–60 $м^3/м^3$ гликоля.

Так как ТЭГ имеет более высокую температуру разложения, его можно нагревать при атмосферном давлении до более высокой, чем ДЭГ, температуры и получить более концентрированный раствор, что обеспечивает лучшую депрессию точки росы.

Для повышения глубины регенерации можно применять азеотропную перегонку, т.е. вводить низкокипящие вещества, образующие с водой азеотропные смеси: бензол, толуол, ксилол и др. Их вводят в количестве не более 10 % от массы абсорбента через перфорированную трубу под уровень горячего раствора гликоля. Температура кипения образующегося азеотропа ниже температуры кипения воды, что позволяет повысить массовую долю регенерированного гликоля до 99,9 % и достигать точки росы осушенного газа минус 75 °С.

ПОТЕРИ ГЛИКОЛЕЙ

Экономичность работы установок осушки зависит от потерь гликолей, связанных в основном с механическим уносом, разложением и окислением при регенерации, испарением в потоке осушенного и отпарного газов, уносом с конденсатом воды и

ее парами, выходящими с верха десорбера и отводимыми в канализацию или атмосферу. На установках НТС гликоль теряется также за счет растворения в углеводородном конденсате.

Потери гликолей $П_г$ при температуре 20 °С и давлении 101 кПа за счет испарения в осушаемый газ определяются по уравнению

$$П_г = \frac{p \cdot M \cdot T \cdot 10^6}{760 \cdot 22,4 \cdot 293 \cdot p_{общ}},$$

где p – давление паров гликоля; M – относительная молекулярная масса; T – температура контакта; $p_{общ}$ – общее давление газа.

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

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

На потери большое влияние оказывают условия разделения смеси гликоль – конденсат. При низких температурах в сепараторах образуется эмульсия, гликоль вместе с конденсатом выводится из системы и теряется. Для ускорения процесса расслоения смеси на газоперерабатывающих установках к днищу сепаратора приваривается отстойник, в котором устанавливают нагревающий змеевик. Время отстоя смеси ДЭГ – бензин – 60 мин.

При температуре −5 – + 20 °С скорость отстоя мало зависит от температуры. Ориентировочные потери ДЭГ за счет уноса с газом составляют до 80 %, с конденсатом – 12 %, за счет утечек в сальниках и прочих – 8 % от общего количества потерь. Годовые потери ДЭГ на установках НТС достигают 43 г/1000 м^3. Для хорошего разделения смеси рекомендуется закладывать в проект фазового разделителя нагрузку 385 л/ч жидкости на 1 м^2 поверхности раздела фаз.

На вспениваемость гликолей существенное влияние оказывают механические примеси и углеводородный конденсат. Для снижения потерь ДЭГ с сухим газом за счет механического

уноса иногда применяются антивспениватели (триалкилфосфат, октиловый спирт, силиконы).

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

СХЕМЫ ПРОЦЕССОВ ОСУШКИ

Осушка в барботажных абсорберах

При абсорбционной осушке в барботажных аппаратах (рис. 18) влажный газ направляется в абсорбер, где в нижней скрубберной секции происходит отделение капельной влаги. Абсорбер оборудован колпачковыми тарелками. Навстречу потоку газа в абсорбер подается раствор гликоля, вводимый на верхнюю тарелку. Стекая по тарелкам вниз, раствор извлекает влагу из газа и, насыщаясь, отводится с низа колонны на регенерацию. Осушенный газ проходит верхнюю скрубберную секцию, в которой отделяются капли унесенного раствора, и поступает в газопровод. Насыщенный влагой раствор гликоля выходит из абсорбера, проходит первый теплообменник, где подогревается за счет тепла горячего поглотителя, выходящего с низа десорбера, и поступает в выветриватель, в котором из него выделяются газы, поглощенные в абсорбере. Затем раствор подается во второй теплообменник и далее в десорбер для регенерации. Низ десорбера соединен с ребойлером, где раствор нагревается за счет тепла водяного пара или циркулирующего теплоносителя.

Отпарка влаги осуществляется под вакуумом или при атмосферном давлении. При работе под вакуумом (33–40 кПа) водяные пары и растворенный в гликоле газ поступают в конденсатор-холодильник. Водяной пар конденсируется, а образовавшаяся вода собирается в емкость, откуда частично подается на верх десорбера как орошение, а частично отводится в канализацию. Несконденсировавшиеся газы откачиваются вакуум-насосом в атмосферу. При работе под атмосферным давлением происходит обычная десорбция.

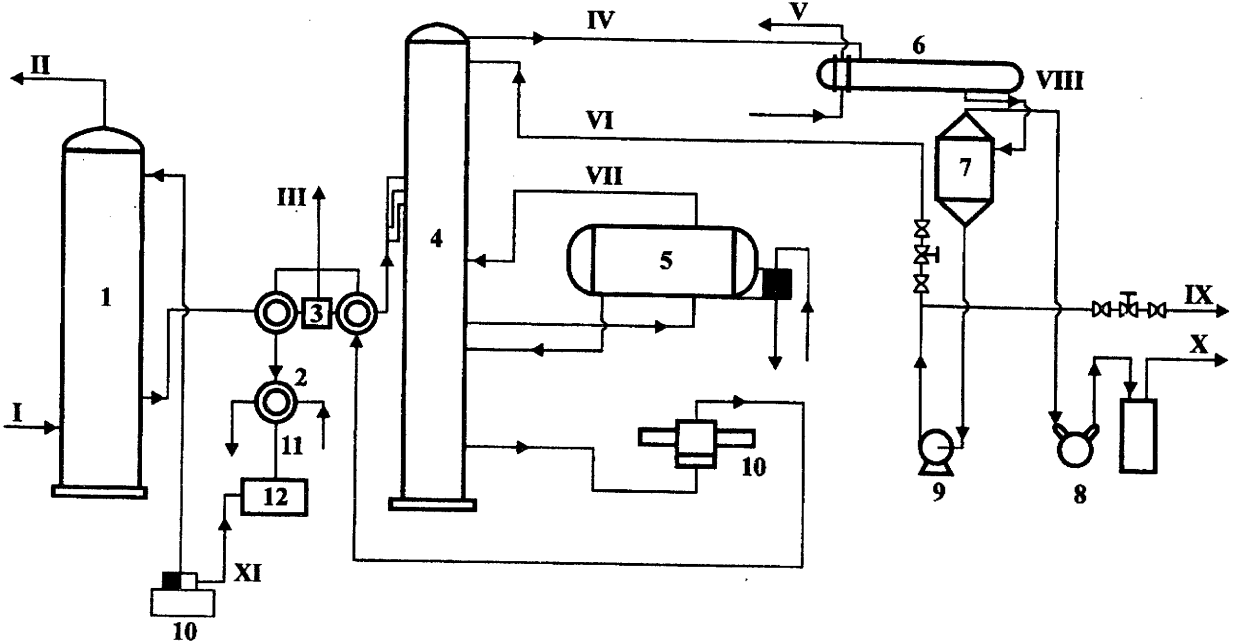


Рис. 18. Принципиальная схема установки осушки:
I – вход газа; *II* – выход газа; *III* – неконденсирующиеся газы на собственные нужды; *IV* – пары; *V* – охлаждающая вода; *VI* – орошение; *VII* – пары ДЭГ; *VIII* – конденсат; *IX* – сброс конденсата; *X* – пары в атмосферу; *XI* – ДЭГ; *1* – абсорбер; *2* – секции теплообменников; *3* – выветриватель; *4* – десорбер; *5* – испаритель; *6* – конденсатор; *7* – емкость для конденсата; *8* – вакуум-насос; *9* – насос для орошения выпарной колонны; *10* – насос; *11* – холодильник; *12* – промежуточная емкость ДЭГ

Для обеспечения стока регенерированного раствора из десорбера и отпаренной воды в канализацию, создания подпора на насос орошения десорбер поднимается на 12–13 м над нулевой отметкой. Иногда для откачки раствора из десорбера устанавливается специальный насос. В последние годы вместо парового нагрева регенерированного раствора применяется огневой подогрев.

Осушка газа впрыском гликоля

В Западной Европе широкое распространение получили распыливающие абсорберы [38]. Распыление гликоля производится в аппарате, диаметр которого близок к диаметру подводящего газопровода. Эффективность процесса определяется степенью распыления раствора, осуществляемого специальными форсунками. Распыленная жидкость создает большую поверхность контакта фаз, а большие скорости газа (1–10 м/с) обеспечивают интенсивный массообмен и хорошее распределение частиц в потоке. Наилучший массообмен происходит при высоких относительных скоростях газа и капель, что достигается путем впрыска гликоля навстречу газовому потоку. Пределом дробления частиц жидкости является образование тумана, выделение частиц которого лимитируется существующими конструкциями сепараторов.

В работе [17] отмечено, что оптимальная температура осушки составляет 15–30 °С. При низких температурах сказывается вязкость гликолей, при высоких увеличивается упругость паров гликолей и соответственно возрастают потери. Следует отметить, что подачу гликоля к форсункам можно осуществлять при температуре выше 30 °С, когда вязкость его невелика. Во время контакта с газом гликоль принимает температуру потока мгновенно, так как относительное количество его незначительно.

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

Если процесс осушки газа гликолем проводят при низких температурах, то используют 70–85 %-ный раствор моноэтиленгликоля и подачу гликоля осуществляют впрыском в тепло-

обменник. Такой вариант схемы осушки газа используется на Оренбургском ГПЗ.

Установка осушки природного газа моноэтиленгликолем на ОГПЗ

На рис. 19 представлена технологическая схема установки осушки газа с блоком регенерации гликоля, действующая на Оренбургском ГПЗ. Газ с установки аминовой очистки, очищенный раствором амина от сероводорода и углекислоты, проходит через трубное пространство теплообменника *1*, где предварительно охлаждается проходящим по межтрубному пространству товарным газом. Охлажденный газ поступает в сепаратор *7* для отделения сконденсировавшейся воды и унесенного газовым потоком амина. После отделения капельной жидкости газовый поток направляется в последовательно расположенные теплообменники *2, 3* и *4*. В теплообменники *2* и *4* впрыскивается 85 %-ный раствор моноэтиленгликоля, где в прямоточно-перекрестном потоке происходит извлечение влаги из газа раствором гликоля. Таким образом, в качестве абсорберов в данном случае используются кожухотрубчатые теплообменники (рис. 20), снабженные форсунками для впрыска гликоля. Использование разбавленного раствора гликоля (75–85 % по массе) понижает температуры замерзания осушителя и снижает растворимость гликоля в образующемся углеводородном конденсате, что благоприятно сказывается на эффективности процесса абсорбционной осушки газа и сокращает потери гликоля.

При прохождении газа (см. рис. 19) по трубному пространству теплообменников *2, 3, 4* газ постепенно охлаждается потоком осушенного газа до 3 °С и поступает в пропановый испаритель *6*, на входе в который в газовый поток в третий раз впрыскивается гликоль. В межтрубное пространство пропанового испарителя *6* подается жидкий пропан, который, испаряясь, охлаждает газовый поток до минус 15 °С. Пары пропана выводятся из межтрубного пространства пропанового испарителя и подаются на пропановую холодильную установку, где компримируются, сжижаются, охлаждаются и возвращаются в цикл.

После охлаждения газовый поток поступает в сепаратор *5* для отделения гликоля, насыщенного влагой и сконденсировавшимися углеводородами, затем проходит последовательно межтрубное пространство темплообменников *4, 3, 2* и *1* и при температуре до 45 °С и давлении 5,5 МПа либо подается в коллектор товарного газа и затем в магистральный трубопро-

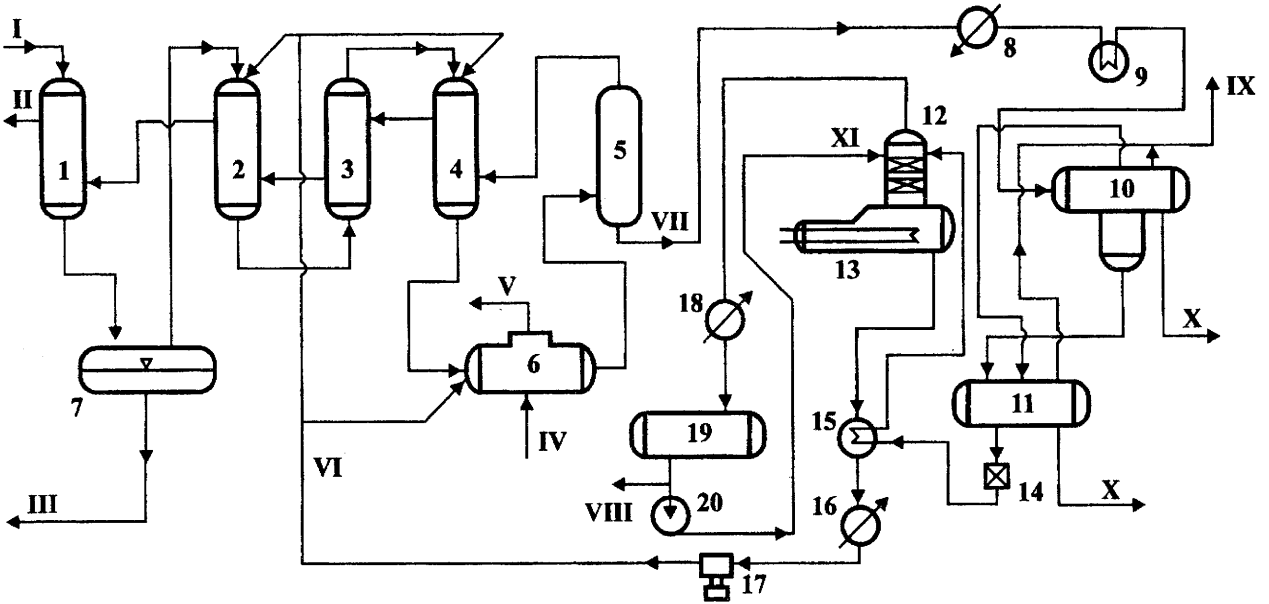


Рис. 19. Технологическая схема установки осушки газа и регенерации гликоля:
I – очищенный газ; *II* – осушенный газ; *III* – водный раствор амина; *IV* – жидкий пропан; *V* – газообразный пропан; *VI* – регенерированный гликоль; *VII* – насыщенный гликоль; *VIII* – вода; *IX* – газовая фаза (топливная сеть); *X* – углеводородная фаза (установка стабилизации); *XI* – вода; *1 – 4* – теплообменники; *5* – сепаратор отделения гликоля; *6* – испаритель; *7* – сепаратор для отделения воды; *8, 15* – теплообменники; *9* – подогреватель; *10, 19* – емкости; *11* – дегазатор; *12* – колонна регенерации; *13* – ребойлер; *14* – фильтр; *16, 18* – холодильники; *17, 20* – насосы

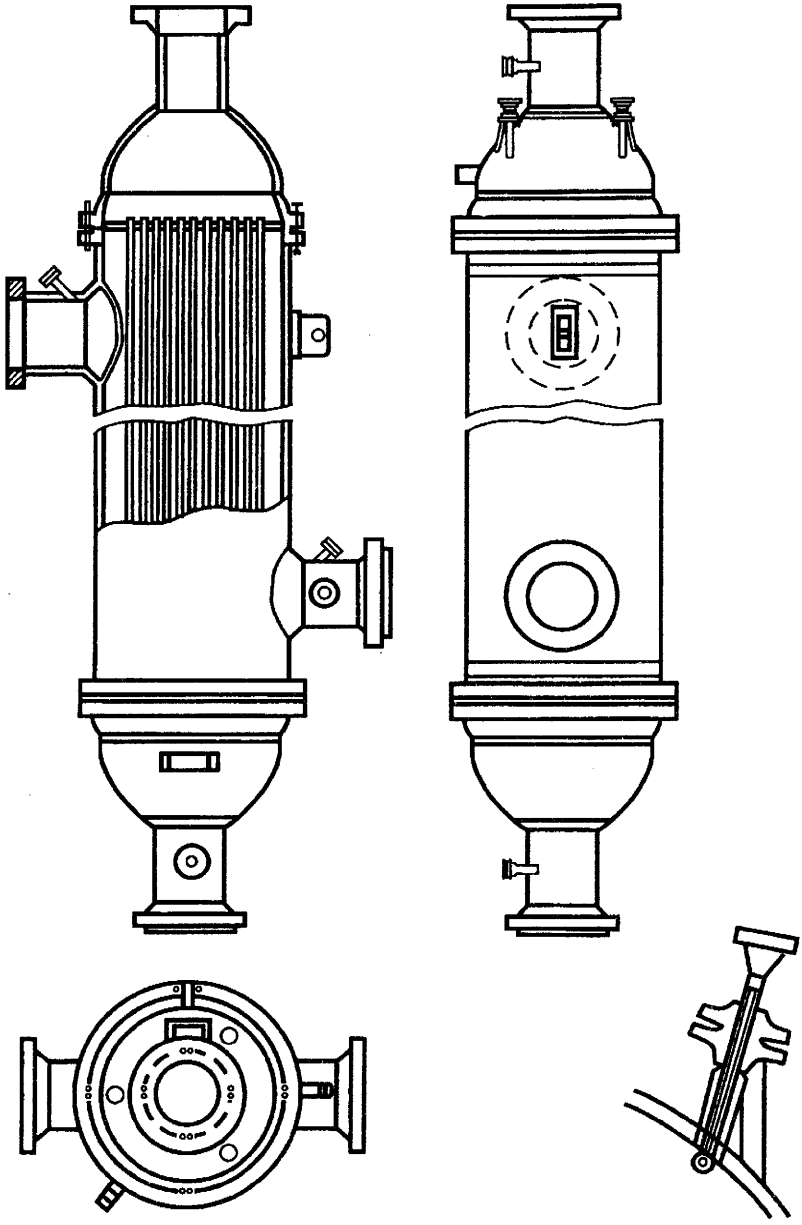


Рис. 20. Теплообменник с форсунками для впрыска гликоля

вод, либо поступает на дальнейшую переработку на установку низкотемпературной масляной абсорбции для выделения пропан-бутановой фракции.

Насыщенный гликоль отводится с низа сепаратора *5*, подогревается в теплообменниках *8* и *9* и подвергается двухступенчатой дегазации для отделения растворенных углеводородов, которые из дегазаторов 10 и *11* направляются в топливную сеть завода. Дегазаторы 10 и *11* представляют собой трехфазные сепараторы, предназначенные для разделения поступающего потока на газ, углеводородный конденсат и насыщенный гликоль. Углеводородный конденсат из сепараторов *10* и *11* направляется на установку стабилизации конденсата. Насыщенный водой гликоль после дегазаторов подогревается в теплообменнике *15* потоком регенерированного гликоля и поступает на питание в верхнюю часть насадочной колонны регенерации *12*. Стекая вниз по насадке, гликоль подогревается. Влага при этом постепенно переходит в паровую фазу и поднимается на верх колонны. Гликоль подогревается в ребойлере *13*, расположенном непосредственно в нижней части колонны. В ребойлере подвод тепла осуществляется паром низкого давления. Пары воды выводятся с верха колонны *12* при температуре 105 °С, сконденсировавшаяся при охлаждении в холодильнике *18* вода поступает в емкость *19*, откуда необходимое количество воды насосом *20* подается на орошение колонны регенерации для предотвращения уноса капель гликоля с парами воды, а балансовое количество воды отводится в дренаж. Регенерированный гликоль с низа регенератора проходит через теплообменник *15* для подогрева поступающего потока насыщенного гликоля, затем через водяной холодильник *16* и насосом подается на впрыск в теплообменники *2*, *4* и пропановый испаритель *6*.

Точка росы осушенного газа по этой схеме предусматривается проектом на уровне минус 5 °С. Максимально низкая точка росы, которой можно достигать в процессах гликолевой осушки, составляет минус 30 °С, что недостаточно для тех случаев, когда газ направляют на низкотемпературные процессы разделения. В этих случаях осушку гликолями дополняют осушкой на цеолитах, позволяющей получать газ с точкой росы не выше минус 70 °С.

ХАРАКТЕРИСТИКА ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ЦЕОЛИТОВ

Адсорбционная осушка с использованием цеолитов может применяться как самостоятельный процесс либо выполнять одновременно две цели – осушку газа и очистку его от меркаптанов. Технологические схемы и в том, и в другом случае не отличаются; различие будет только при выборе циклограммы процесса. Принципиальная технологическая схема установки осушки газа и очистки от меркаптанов приведена в гл. 2.

Таблица 8

Характеристика цеолитов отечественного производства

Тип цеолита	Размер каналов, Å	Размер полостей, Å	Вещества, адсорбируемые на цеолитах данного типа	Вещества, не сорбируемые на цеолитах данного типа
КА	~3	11,4	Вода, аммиак	–
NaA	~4	11,4	Вода, углекислый газ, сероводород, аммиак, метанол, этилен, пропилен, этан, метан	Изобутан и другие изопарафины, *изо*-спирты, бензол и другие ароматические углеводороды; вещества с размерами молекул больше 5 Å
CaA	~5	11,4	Адсорбируемые на цеолитах предыдущих типов углеводороды, спирты нормального строения, содержащие примерно до четырнадцати атомов углерода, метил-, этилмеркаптаны	То же
CaX	~8	11,9	Адсорбируемые на цеолитах предыдущих типов изопарафиновые углеводороды, бензол, меркаптаны, толуол	Ароматические углеводороды и их производные с разветвленными радикалами
NaX	8–10	–	Адсорбируемые на цеолитах предыдущих типов высокомолекулярные нафтеновые и ароматические углеводороды	–

Таблица 9

Характеристика цеолитов различных типов

Показатель	Тип			
	КА	NaA	CaA	CaX
Насыпная плотность, г/см^3	0,62	0,65	0,65	0,6
Водостойкость, % по массе	–	96	96	96
Динамическая активность (в мг/см^3) по парам воды при осушке до точки росы минус 70 °С при размере гранул, мм:				
4,5	62	90	72	90
3,6	70	100	80	95
2,0	85	120	95	100
Удельная поверхность, м^2/г	–	750–800	750–800	1030
Теплопроводность, Вт/(м · К)	–	0,43	–	–
Удельная теплоемкость, Дж/(кг · К)	–	798	–	–
Размеры гранул, мм:	–	2–4,5	4,5	–
диаметр	–	2–4,5	4,5	–
длина	–	2–5	5	–

В табл. 8 и 9 приведены характеристики цеолитов, используемых для осушки газа и выпускаемых отечественной промышленностью [17].

Глава 4 ПРОИЗВОДСТВО СЕРЫ

Разработка месторождений газа, содержащих сероводород, и освоение процесса выделения серы из кислых газов, получающихся в результате сероочистки сероводородсодержащих газов, позволили получать высококачественную серу (содержание серы не менее 99,5 %), имеющую гораздо меньшую себестоимость, чем природная сера. Кроме того, такая утилизация сероводорода необходима для обеспечения требований по охране атмосферного воздуха.

Состав и качество кислых газов, с точки зрения использования их в процессе Клауса, зависят прежде всего от выбранного способа очистки газа (физическая или химическая абсорбция, адсорбция и т.д.). Кроме сероводорода в полученном в процессе очистки кислом газе присутствуют в большей или меньшей степени диоксид углерода, сероокись углерода, сероуглерод, меркаптаны, азот, могут присутствовать в небольших количествах сульфиды и т.п.

Процесс извлечения серы методом Клауса был разработан более 100 лет назад для удаления сероводорода, образуемого при извлечении сульфита аммония из аммиачных растворов.

Позднее метод Клауса стали применять при переработке сероводорода, получаемого в процессе очистки газа. В настоящее время используются различные модификации первоначального процесса Клауса; на его основе построены сотни установок, производительность которых достигает более 300 тыс. т серы в год. На этих установках перерабатывается сероводород с различным содержанием углеводородов и вредных примесей.

В первоначальном процессе сероводород и определенное количество воздуха, содержащего стехиометрическое количество кислорода, сжигались в огнеупорной печи, заполненной бокситным катализатором. Полученные при этом газы охлаждались до температуры конденсации серы.

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 = \frac{1}{x}S_x + H_2O.$$

Прямая реакция в таком равновесии является экзотермической. Поскольку теплота реакции рассеивалась благодаря получению серы, температура в массе катализатора стабилизировалась в диапазоне 200–350 °С. При такой температуре равновесная конверсия сероводорода в серу составляла всего 80–90 % даже при очень низкой объемной скорости подачи сероводорода [35].

Несмотря на богатый накопленный опыт в проектировании установок Клауса, в сущности очень трудно поддерживать процесс на полном уровне конверсии в промышленных условиях. К тому же органы по защите окружающей среды во многих частях мира установили такие пределы выбросов в атмосферу, что уже нельзя эксплуатировать установки ниже стандартного уровня. Частично эта проблема возникает в связи с тем, что химические реакции в процессе только равновесные и не завершаются полностью. Отклонение в пропорциях воздуха и сероводорода от номинальных значений нарушает баланс между сероводородом и диоксидом серы, из-за чего один из этих газов в избыточном количестве проходит через установку неизмененным. В любом случае это ведет к увеличению выбросов SO_2, так как отходящий газ всегда дожигается с целью разложения сероводорода. Колебания температуры в каталитических реакторах также ведут к снижению конверсии установок Клауса. Присутствующие в кислом газе углеводороды при

горении образуют смолу и сажу, портят цвет и вызывают загрязнение катализаторов, что также необходимо учитывать при проектировании установок.

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА

Термическая стадия заключается в высокотемпературном сжигании сероводорода в топочной части реактора-генератора при подаче стехиометрического количества воздуха согласно реакции

$$2H_2S + O_2 = S_2 + 2H_2O.$$

В топочной части печи-реактора протекают следующие целевые реакции:

$$H_2S + 3/2\ O_2 = SO_2 + H_2O;$$

$$H_2S + SO_2 = 3/2S_2 + 2H_2O;$$

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O.$$

Присутствующие в кислом газе так называемые нежелательные компоненты (CO_2, пары воды и углеводороды) могут вступать в побочные реакции, приводящие к снижению конверсии сероводорода в серу и образованию соединений, которые не могут вступать в реакции образования серы на последующих (каталитических) стадиях процесса. Так, при температуре порядка 900–1100 °С довольно активно протекают реакции с образованием COS и CS_2:

$$CH_4 + 2H_2S \rightleftarrows CS_2 + 4H_2;$$

$$CH_4 + S_2 \rightleftarrows CS_2 + 2H_2;$$

$$CH_4 + 2S_2 \rightleftarrows CS_2 + 2H_2S;$$

$$2CS + H_2O \rightleftarrows COS + H_2S;$$

$$2CS_2 + SO_2 \rightleftarrows 2COS + 3/2S_2;$$

$$CH_4 + 3/2O_2 \rightleftarrows CO + 2H_2O;$$

$$CO + 1/2S_2 \rightleftarrows COS;$$

$$2CH_4 + 3SO_2 \rightleftarrows 2COS + 1/2\ S_2 + 4H_2O;$$

$$2CO_2 + 3/2\ S_2 \rightleftarrows COS + SO_2.$$

Повышение температуры выше 1100 °С приводит к уменьшению содержания CS_2 в продуктах термической стадии процесса Клауса [34].

На каталитических ступенях процесса на катализаторе – активной окиси алюминия, при температуре 200–300 °С происходит взаимодействие сероводорода и диоксида серы с образованием элементарной серы по реакциям

$$2H_2S + SO_2 = 3/6\ S_6 + 2H_2O;$$

$$2H_2S + SO_2 = 3/8\ S_8 + 2H_2O;$$

$$3S_8 = 4S_6 = 12\ S_2.$$

После каждой ступени процесса осуществляется конденсация образовавшейся серы путем охлаждения технологических газов в конденсаторах-генераторах. Подогрев технологического газа перед каждой каталитической ступенью производится одним из способов:

путем сжигания части исходного кислого газа (1–2 %) и смешения в смесительной камере продуктов сгорания с технологическим газом, отводимым из конденсаторов серы предыдущей ступени;

путем смешения технологического газа с расчетным количеством продуктов печи-реактора;

в печи подогрева за счет тепла продуктов сгорания природного газа (передача тепла через стенки труб);

в рекуперативных теплообменниках за счет тепла продуктов реакции термической или каталитической ступеней.

С последней каталитической ступени после извлечения образовавшейся серы отходящий газ направляют на установки доочистки хвостовых газов процесса Клауса.

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС КЛАУСА

На эффективность процесса Клауса влияют состав кислого газа, температура процесса, давление, время контакта, эффективность катализаторов и эффективность работы конденсаторов серы.

Состав кислого газа

Сероводород – целевой компонент кислого газа. Содержание H_2S более 50 % по объему обеспечивает устойчивое горение

кислого газа в печи-реакторе. Если содержание H_2S менее 50 %, необходимо принимать специальные меры для обеспечения стабильности пламени: предварительный подогрев кислого газа или воздуха, байпасирование части кислого газа мимо горелок, обогащение воздуха кислородом и т.д.

Избыток CO_2 (более 30 % по объему) дестабилизирует горение газа, увеличивает расход тепла на нагрев газа (является балластным компонентом) и является источником образования COS и CS_2, образующихся с его участием в результате протекания побочных реакций.

Содержание углеводородов до 2 % практически не оказывает влияния на степень конверсии серы. При повышении их содержания до 5 % и более они образуют смолы и сажу, которые, попадая в серу, портят ее цвет и качество.

Пары воды ингибируют процесс образования серы и увеличивают вклад побочных реакций. Допустимое содержание паров воды в кислом газе, поступающем на установки Клауса, – не более 2 % по объему.

Избыток кислорода нарушает стехиометрическое соотношение $H_2S : SO_2 = 2 : 1$; кроме того, способствует образованию сернистого ангидрида SO_3, который дезактивирует катализатор, образуя $Al_2(SO_4)_3$, т.е. происходит сульфатация катализатора.

Температура процесса

На термической ступени установки Клауса чем выше температура, тем выше степень конверсии сероводорода в серу. В печи-реакторе оптимальная температура 1100–1300 °С. В этом температурном интервале степень конверсии максимальна, а количество образующихся по побочным реакциям COS и CS_2 незначительно [5].

На каталитической ступени наблюдается обратная зависимость конверсии от температуры: конверсия повышается с понижением температуры. Но в области низких температур скорости целевых реакций становятся очень малы, и поэтому для повышения скорости реакций здесь необходимо использовать катализаторы. Нижний температурный предел ограничивается точкой росы серы (температура конденсации серы 188 °С). На практике нижний температурный предел в каталитических конверторах устанавливают на уровне 204 °С, чтобы исключить возможность конденсации серы в порах катализатора.

Давление

На термической ступени установки Клауса чем ниже давление, тем выше степень конверсии сероводорода в серу, хотя в области низких давлений эта зависимость невелика. На каталитической ступени наоборот: повышение давления благоприятно влияет на выход серы. На практике в каталитических конверторах обычно поддерживается давление на уровне 0,012–0,017 МПа.

Время контакта

Увеличение времени контакта приводит к повышению выхода серы как на термической, так и на каталитической ступени. На термической ступени оно обычно составляет 1,5–3,0 с. В каталитических конверторах на практике время контакта принимают несколько выше теоретического, учитывая падение активности катализатора во времени.

Эффективность конденсаторов

Неполное извлечение серы в конденсаторах-коагуляторах приводит к повышенным потерям паров серы с хвостовыми газами и снижению конверсии сероводорода в серу.

Катализаторы

Эффективность работы установок Клауса сильно зависит от используемого катализатора, т.е. от его активности, устойчивости к сульфатации и способности ускорять реакции гидролиза COS и CS_2. Важным показателем является механическая прочность, так как наличие пыли увеличивает гидравлическое сопротивление реактора и снижает производительность установки.

В качестве катализаторов обычно используют активную форму Al_2O_3 с добавками Na_2O, Fe_2O_3, TiO_2 и др.

Выбор модификации процесса Клауса

В промышленности применяются четыре основных способа Клауса для производства элементарной серы из кислых компонентов природного газа и нефтезаводских газов: прямоточный (пламенный), разветвленный, разветвленный с подогревом кислого газа и воздуха и прямое окисление [13].

1. Прямоточный процесс Клауса (пламенный способ) применяют при объемных долях сероводорода в кислых газах выше 50 % и углеводородов менее 2 %. При этом весь кислый газ подается на сжигание в печь – реактор термической ступени установки Клауса, выполненный в одном корпусе с котлом-утилизатором. В топке печи-реактора температура достигает 1100–1300 °С и выход серы до 70 %. Дальнейшее превращение сероводорода в серу осуществляется в две-три ступени на катализаторах при температуре 220–260 °С. После каждой ступени пары образовавшейся серы конденсируются в поверхностных конденсаторах. Тепло, выделяющееся при горении сероводорода и конденсации паров серы, используется для получения пара высокого и низкого давления. Выход серы в этом процессе достигает 96–97 %.

2. При низкой объемной доле сероводорода в кислых газах (30–50 %) и объемной доле углеводородов до 2 % применяют разветвленную схему процесса Клауса (треть–две трети). По этой схеме одна треть кислого газа подвергается сжиганию с получением сернистого ангидрида, а две трети потока кислого газа поступают на каталитическую ступень, минуя печь-реактор. Серу получают в каталитических ступенях процесса при взаимодействии сернистого ангидрида с сероводородом, содержащимся в остальной части (2/3) исходного кислого газа. Выход серы составляет 94–95 %.

3. При объемной доле сероводорода в кислом газе 15–30 %, когда при использовании схемы треть–две трети минимально допустимая температура в топке печи-реактора (930 °С) не достигается, используют схему разветвленного процесса Клауса (треть–две трети) с предварительным подогревом кислого газа (или) воздуха.

4. При объемной доле сероводорода в кислом газе 10–15 % применяют схему прямого окисления, в которой отсутствует высокотемпературная стадия окисления (сжигания) газа. Кислый газ смешивается со стехиометрическим количеством воздуха и подается сразу на каталитическую ступень конверсии. Выход серы достигает 86 %.

Наиболее широкое применение нашел прямой (пламенный) способ Клауса (рис. 21).

Установка прямоточного процесса Клауса состоит из двух ступеней получения серы – термической и каталитической.

Кислый газ сжигается в термической ступени, причем кислород воздуха подается в топку в количестве, необходимом для протекания окисления сероводорода до серы:

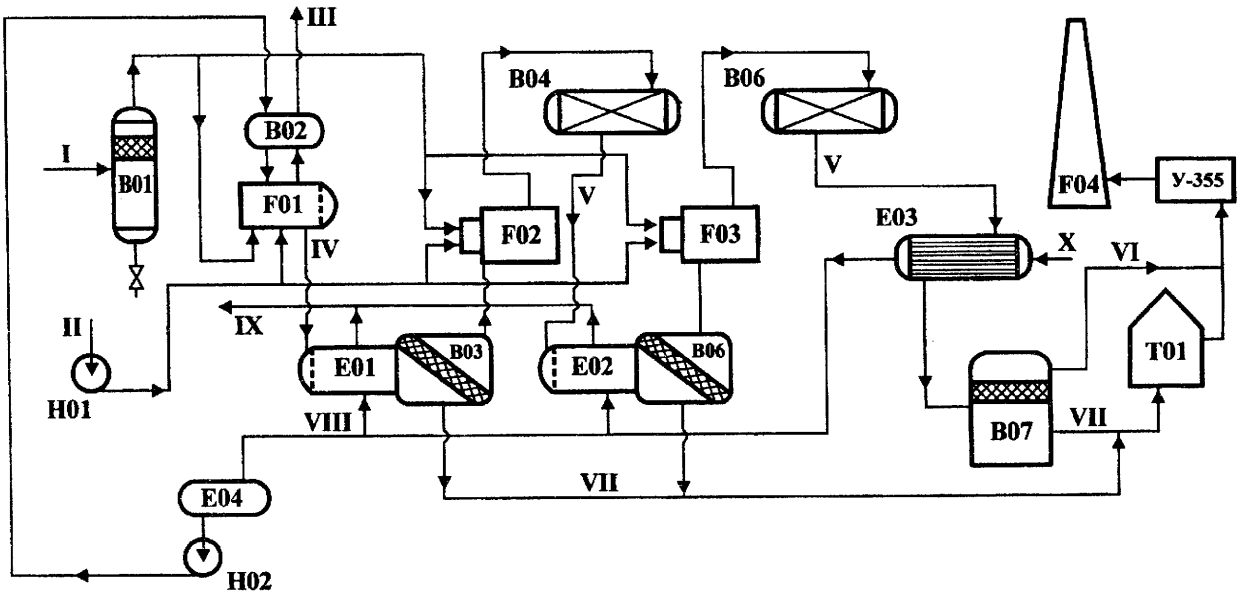


Рис. 21. Технологическая схема установки Клауса:
I – кислый газ; *II* – воздух; *III* – пар высокого давления; *IV, V* – продукты реакции; *VI* – отходящие газы; *VII* – жидкая сера; *VIII* – горячая вода для питания котлов; *IX* – пар низкого давления; *X* – техническая вода; B01 – сепаратор; B02 – барабан первого котла; B04, B06 – каталитические реакторы первой и второй ступеней; B03, B05, B07 – коагуляторы серы; F01 – печь-реактор; F02, F03 – печи подогрева технологического газа; F04 – печь дожига и дымовая труба; E01, E02 – конденсаторы серы; E03 – экономайзер; E04 – емкость горячей воды; T01 – серная яма; H01 – воздуходувка; H02 – насос; У-355 – установка доочистки хвостовых газов

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 = H_2O + \frac{1}{x}S_x.$$

На термической ступени установок Клауса применяют цилиндрические реакторы, состоящие из топочной камеры и трубчатого теплообменника. В торцевой части топочной камеры расположены горелочные устройства. Основная часть сероводородного газа и воздуха обычно подается по тангенциальным каналам. В зоне смешения горение происходит в закрученном потоке. Проходя решетку из расположенного в шахматном порядке огнеупорного кирпича, продукты сгорания поступают в основной топочный объем также цилиндрической формы, но большего диаметра. Затем продукты сгорания охлаждаются водой, проходя по трубному пространству трубчатого теплообменника, и поступают в конденсатор, откуда полученная в термической ступени сера выводится в хранилище серы. Технологический газ после термической ступени, содержащий непрореагировавший сероводород, сернистый ангидрид, образовавшийся одновременно с серой при пламенном сжигании сероводорода, а также сероокись углерода и сероуглерода (продукты побочных реакций, протекающих в реакторе), вновь подогревается в подогревателе до 220–300 °С и поступает на каталитическую ступень. В каталитическом слое происходит основная реакция

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + \frac{3}{2}nS_n.$$

Обычно бывает две или три каталитические ступени. На выход серы сильное влияние оказывают число ступеней конверсии, способ подогрева газов перед ступенями и, конечно, соотношение компонентов H_2S и SO_2 (отклонение от стехиометрического). Выход серы при различных способах подогрева реакционных газов характеризуется следующими данными (табл. 10).

Таблица 10

Способ смешения реакционных газов	Выход серы в процессах, %	
	одноступенчатом	двухступенчатом
Смешение с горячими газами реакционной камеры	83,85	91,90
Смешение с продуктами сжигания части исходного кислого газа	84,25	94,25
Поверхностный теплообмен с газами после конверсии	84,60	94,50

Реакторы каталитических ступеней (конверторы) бывают горизонтальные и вертикальные, односекционные и многосекционные. Скорость газа на общее сечение конвертора не превышает 0,15 м/с. Высота слоя катализатора изменяется в пределах 0,8–1,5 м. Объемную скорость газа в слое катализатора выбирают, исходя из содержания сероводорода в кислых газах:

Объемная доля сероводорода в кислом газе, %	50–100	20–50	20
Объемная скорость, $нм^3$	125–250	100–200	25–50

Нижние скорости соответствуют степени превращения 90–96 %, высокие – 85–90 %.

Разветвленный процесс Клауса (треть–две трети) применяют при низком содержании сероводорода в кислом газе.

Принципиальная технологическая схема разветвленного процесса Клауса в основном подобна схеме прямоточного процесса (см. рис. 21), хотя и имеет некоторые особенности. В прямоточном процессе Клауса весь кислый газ поступает в печь-реактор на сжигание, либо (в зависимости от способа подогрева технологического газа перед каталитическими ступенями) из него забирают небольшое количество (1–2 %) для сжигания в топке печи подогрева каталитической ступени с последующим смешением продуктов сгорания с технологическим газом (см. рис. 21).

В схеме разветвленного процесса Клауса в печь-реактор поступает только 1/2 всего потока кислого газа, а 2/3 потока, минуя термическую ступень, направляют в смесительную камеру на смешение с технологическим газом, отводимым из конденсатора серы предыдущей ступени.

В печи-реакторе разветвленного процесса Клауса осуществляется окисление сероводорода до сернистого ангидрида по реакции

$$H_2S + \frac{3}{2} O_2 = H_2O + SO_2.$$

Для получения оптимальной температуры в реакционной печи при низком содержании сероводорода сжигание кислого газа осуществляют с меньшим недостатком воздуха, чем при прямом процессе Клауса. В этом случае обеспечивается получение стабильного пламени. Чем ниже концентрация сероводорода в кислом газе, тем больше соотношение воздух : кислый газ, вплоть до соотношения 4 : 1, когда производится полное сжигание сероводорода кислого газа до диоксида серы.

Затем оставшиеся 2/3 сероводорода взаимодействуют на катализаторе с полученным сернистым ангидридом до образования серы:

$$2H_2S + SO_2 = 2H_2O + \frac{3}{n} S_n.$$

Эта реакция является экзотермической и обратимой при повышенных температурах. Иногда получается, что в вышеуказанном диапазоне изменения концентрации сероводорода температура горения в реакционной печи становится слишком низкой, чтобы обеспечить протекание термических реакций образования серы, и побочные реакции, особенно с участием углеводородов, резко увеличивают образование побочных продуктов. Поэтому такая схема работает хорошо только при отсутствии углеводородов в кислом газе или при их наличии в незначительных количествах (до 2 %). Иногда (при использовании физических абсорбентов для очистки газа от кислых компонентов) считают допустимым содержание углеводородов в кислом газе до 5 %, хотя это, безусловно, вызывает дополнительные сложности в эксплуатации установок Клауса.

Как показывает опыт эксплуатации действующих установок с такой схемой, выход серы на них быстро падает из-за отложений углерода. В первом каталитическом реакторе они образуются тем быстрее, чем ниже концентрация сероводорода и чем выше содержание углеводородов в кислом газе.

Разветвленный процесс Клауса не отвечает требованиям охраны окружающей среды. Степень конверсии здесь достигает лишь 94–95 %. Поэтому в последнее время для получения серы из кислых газов с относительно низким содержанием сероводорода применяют кислородное дутье или подают воздух, обогащенный кислородом.

Применение кислорода в процессе Клауса экономически целесообразно. Хотя при этом резко возрастают капитальные затраты, себестоимость снижается примерно в три раза, что в конечном итоге дает большой экономический эффект.

Главным же фактором малой распространенности установок данного типа является более низкое (по сравнению с прямоточным процессом Клауса) качество получаемой серы по содержанию золы (углерода).

В случае прямого окисления (классический способ) используют кислые газы с содержанием сероводорода 10–15 %.

Предварительно нагретые воздух и кислый газ подаются в каталитический реактор для непосредственного окисления сероводорода в серу (рис. 22).

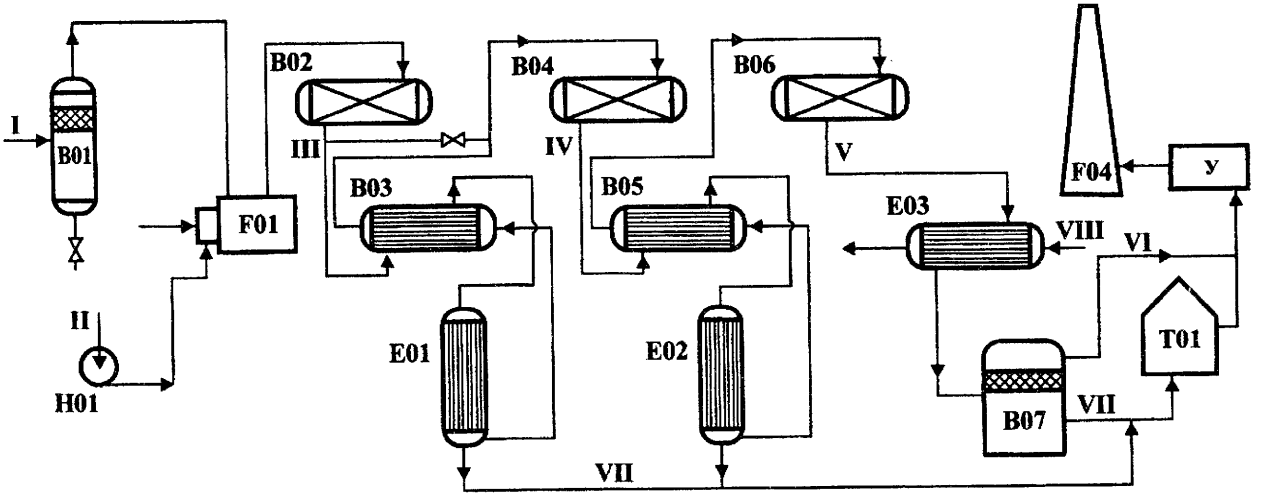


Рис. 22. Технологическая схема установки Клауса прямым окислением:
I – кислый газ; *II* – воздух; *III, IV, V* – продукты реакции; *VI* – отходящие газы; *VII* – жидкая сера; *VIII* – техническая вода; B01 – сепаратор; B02, B04, B06 - каталитические реакторы первой, второй и третьей ступеней; B03, B05 – теплообменники; B07 – коагулятор серы; F01 – печь подогрева технологического газа; F04 – печь дожига и дымовая труба; E01, E02 – конденсаторы серы; E03 – экономайзер; T01 – серная яма; H01 – воздуходувка; У – установка доочистки хвостовых газов

Технологическая схема работает следующим образом. Кислый газ, поступающий в систему, проходит через скруббер, где от него отделяется вода. Затем он поступает в обогреваемый снаружи предварительный подогреватель, где нагревается до 200 °С. После предварительного нагрева газ смешивается с воздухом и поступает в реактор первой ступени, где протекают реакции над катализатором.

Специальный клапан регулирует количество воздуха, добавляемого в систему (реактор первой и второй ступеней). Достаточное количество воздуха обеспечивает сжигание 1/3 сероводорода в поступающем потоке газа. Для поддержания температуры на выходе из первого реактора ниже 510 °С в систему включен регулятор температуры.

Поток газа, содержащий диоксид углерода, сероводород и сернистый ангидрид, а также пары серы и воды, выходит из реактора первой ступени, охлаждается в одной секции теплообменника, состоящего из двух отделений. Сконденсировавшаяся сера стекает по мере образования в хранилище серы. Газ, из которого удалено более 70 % серы, смешивается с проходящим по байпасу воздухом и направляется в реактор второй ступени большего объема, где все реагирующие компоненты находятся в состоянии равновесия при более низких температурах, чем в аппарате первой ступени.

Температура потока, поступающего во второй реактор, регулируется перепуском некоторого количества газа из первой ступени, имеющего температуру около 480 °С, и смешиванием его с холодным газом из хранилища серы.

Пары и непрореагировавшие газы, выходящие из реактора второй ступени и содержащие сероводород и диоксид серы, охлаждаются в другой секции теплообменника. Поток газа, выходящий из дымовой трубы, содержит двуокись углерода, азот и менее 1 % кислорода.

КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ МЕТОДОМ КЛАУСА

Первоначально в процессе получения серы методом Клауса сжиганием кислого газа в качестве катализатора использовали природный боксит. Степень превращения сероводорода составляла в этих процессах в лучшем случае 80–90 %, остальная часть сернистых соединений поступала в виде сернистого ангидрида в атмосферу. В современных установках Клауса суммарная степень превращения сероводорода составляет

94–98 %. Качество и эффективность катализаторов перевода H_2S и SO_2 в серу являются основой для обеспечения не только высокого выхода серы, но и основным фактором экологической безопасности процессов переработки сероводорода, извлекаемого из природных и попутных газов. На протяжении всего развития методов получения серы из сероводорода велись работы по увеличению степени конверсии, применению новых, более совершенных и длительно работающих катализаторов.

Природные бокситы, которые использовали на первых установках Клауса, состоят в основном из оксидов алюминия и железа. Они содержат также кремнезем SiO_2, оксиды титана TiO_2, кальция CaO, магния MgO, марганца MnO, фосфора P_2O_5 и др. Использование боксита в качестве катализатора было обусловлено, в первую очередь, его дешевизной, а также тем, что перерабатывались незначительные объемы сероводорода. Нагрузка на катализатор составляла всего 3–4 $нм^3$ сероводорода на 1 $м^3$ катализатора в час [13].

Организация крупного промышленного производства серы из сероводорода потребовала значительного увеличения объема аппаратуры каталитических ступеней. Кроме того, боксит как катализатор имел непостоянный состав, недостаточную поверхность, нерегулярный размер пор, из-за чего был неустойчив в работе и быстро дезактивировался. В связи с этим боксит был заменен на специальный катализатор на основе оксида алюминия.

Самыми устойчивыми формами оксида алюминия являются α- и γ-Al_2O_3. Первая из них представляет собой белые кристаллы с ромбоэдрической решеткой. Вторая кристаллическая форма, кубическая, получается нагреванием алюминиевых солей или некоторых форм гидроксида алюминия до 900–1200 К, а выше этой температуры необратимо переходит в α-Al_2O_3 [13].

Оксид алюминия и его гидратированные формы нерастворимы в воде, обладают амфотерными свойствами, т.е. взаимодействуют с кислотами и едкими щелочами (γ-Al_2O_3).

Щелочные металлы (K^+ и Na^+) являются нежелательными компонентами в активном оксиде алюминия. Содержание их регламентировано вследствие специфических особенностей каталитического процесса получения серы. Примеси изменяют свойства и влияют на фазовый состав активного оксида алюминия. Увеличение степени химической чистоты продукта улучшает качество катализатора.

Кроме оксида алюминия в катализаторах Клауса могут содержаться Na_2O, Fe_2O_3, SiO_2, MoO_3, Cl_2O_3, TiO_2 в различных

количествах. Увеличение содержания TiO_2 в катализаторе повышает его активность в реакциях гидролиза COS и CS_2.

Средний срок службы катализаторов процесса Клауса составляет четыре года [13]. Дезактивация катализаторов процесса Клауса происходит по следующим причинам:

снижение удельной поверхности за счет термической деструкции γ-Al_2O_3.;

снижение удельной поверхности за счет гидротермической деструкции;

снижение числа активных центров за счет хемосорбции SO_2;

сульфатирование поверхности катализатора;

снижение удельной поверхности и объема пор за счет отложения жидкой серы;

блокировка поверхности и пор катализатора углеродистыми отложениями.

Товарный продукцией процесса Клауса является газовая сера. Вырабатываемая сера соответствует ГОСТ 127–76 сорту 9998:

Содержание серы, %, не менее	99,98
Содержание золы (в том числе Mn, Fe, Cu), %, не более	0,02
Содержание кислот в пересчете на H_2S_4, %	0,003
Содержание органических веществ, %	0,01
Содержание влаги, %	0,02

Потребителям сера поставляется двух видов: жидкая (в железнодорожных вагонах – цистернах с электрообогревом) и твердая (комовая или молотая).

Физико-химические свойства газовой серы

Атомный вес	32,064
Внешний вид	Твердое вещество
Температура плавления ромбической серы, °С	112,8
Плотность при 20 °С, г/см^3	2,07
Пределы воспламенения с воздухом (верхний)	23
Вязкость	0,126
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	$9{,}5 \cdot 10^{11}$
Теплопроводность, Вт/(м·К)	0,097
Коэффициент объемного расширения, град	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$
Температура самовоспламенения, °С	214–280

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ КЛАУСА

По схеме прямого процесса Клауса (см. рис. 21), реализованного на Оренбургском ГПЗ, кислый газ с температурой не выше 65 °С и давлением до 0,12 МПа от установок очистки и

осушки газа поступает в сепаратор В01, где за счет снижения скорости и отбойной сетки, установленной в верхней части, от него отделяется капельная влага. Уровень жидкости в сепараторе поддерживается не более 50 % от его объема.

Из сепаратора В01 кислый газ направляется в печь реакции F01. Часть кислого газа по отдельным трубопроводам подается в печи подогрева F02, F03. Форсунка кислого газа в печи F01 состоит из двух труб диаметром 12 и 24 мм, встроенных одна в другую. Труба диаметром 24 мм используется постоянно, труба диаметром 12 мм – в период пуска, при малых расходах кислого газа.

Воздух, необходимый для окисления перед поступлением в зону реакции, проходит камеру подогрева вспомогательной печи F04. Подогрев воздуха перед поступлением его в зону реакции необходим для устранения импульсного горения кислого газа в топке котла при низких загрузках установки. Температура воздуха на выходе из печи F04 поддерживается не выше 260 °С. Для разогрева системы при пуске установки, а также в период регенерации в печь F01 подается топливный газ. Продукты реакции камеры сгорания проходят трубный пучок котла F01, где отдают избыточное тепло котловой воде, и далее направляются в конденсатор-коагулятор Е01/В03. Нагретая котловая вода за счет термосифона поднимается в барабан-паросборник В02, откуда выделенный пар среднего давления направляется в сеть пара среднего давления. Уровень котловой воды в барабане В02 поддерживается в пределах 45–55 %. Внутреннее устройство конденсатора-коагулятора показано на рис. 23.

Технологические газы из печи F01 с температурой до 370 °С направляются на охлаждение в трубный пучок конденсатора Е01; сконденсировавшаяся сера отделяется в коагуляторе В03 и через гидрозатворы стекает в яму суточного хранения серы Т01.

Полученный за счет испарения воды в межтрубном пространстве пар низкого давления с давлением 0,1–0,18 МПа направляется в заводскую сеть пара низкого давления. Уровень воды в конденсаторе поддерживается в пределах 40–60 %.

Из коагулятора В03 непрореагировавшие продукты реакции с температурой до 192 °С направляются в камеру смешения вспомогательной печи F02, где подогреваются до температуры выше точки росы серы, более 220 °С.

Регулятор пропорционального расхода поддерживает заданное соотношение воздух : кислый газ в пределах 1,4÷4,0 : 1 путем изменения расхода кислого газа. Необходимое соотно-

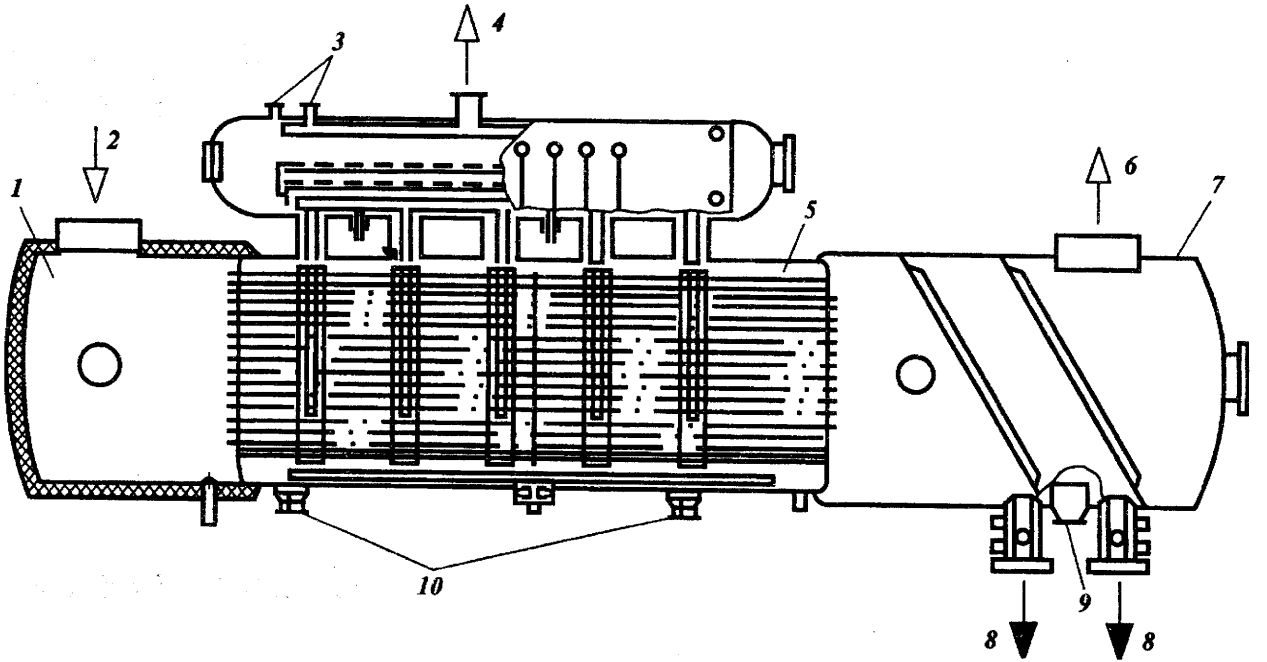


Рис. 23. Конденсатор-коагулятор (конденсатор-генератор) Г-1030 БС:
1 – входная газовая камера; *2* – вход газов; *3* – штуцера для предохранительных клапанов; *4* – выход пара; *5* – изоляция; *6* – выход газов; *7* – выходная газовая камера; *8* – выход жидкой серы; *9* – неподвижная опора; *10* – вход нагретой воды

шение воздух : кислый газ, равное 1,5 : 1, задается ручным датчиком.

После подогрева в печи F02 до температуры 255 °С технологические газы тремя потоками входят в конвертор B04. Конвертор B04 заполнен катализатором типа "CR" в количестве 80 т, уложенным на слой керамических шариков. Технологические газы проходят сверху вниз слой катализатора, на поверхности которого происходят реакция Клауса и гидролиз COS и CS_2. Так как эти реакции проходят с выделением тепла, технологические газы на выходе из конвертора имеют температуру на 60–100 °С выше, чем на входе. Температура газов на выходе из конвертора должна быть в пределах до 355 °С при нормальном режиме и до 400 °С при регенерации катализатора. Для конденсации паров серы и выделения ее в жидком виде технологические газы охлаждаются до температуры 173 °С в трубном пучке конденсатора E02 и коагуляторе B05, откуда поступают в печь подогрева F03. Жидкая сера из коагулятора B05 через гидрозатворы отводится в серную яму T01.

Водяной пар низкого давления с давлением 0,4–0,48 МПа, полученный от испарения котловой воды в межтрубном пространстве конденсатора E02, отводится в заводскую сеть пара низкого давления.

В печи подогрева F01 технологические газы вновь подогреваются выше точки росы серы, до 245 °С. Подогрев технологического газа в печи F03 осуществляется либо сжиганием топливного газа, либо подачей в горелки кислого газа. Соотношение воздух : топливный газ поддерживается в пределах 10 : : 15. При работе печи F03 на кислом газе поддерживают соотношение воздух : кислый газ в пределах 1,4 : 4,0.

Для улучшения процесса сгорания кислого газа печь F03 оснащена дополнительной форкамерной горелкой. Соотношение воздух : кислый газ в дополнительной горелке поддерживается в пределах 1,4–4,0.

Для регенерации катализатора в конверторе B06 в процесс работы после пуска установки и повышения соотношения воздух : кислый газ в печи F01 в условиях низкого содержания сероводорода в кислом газе в трубопровод, подающий технологические газы в печь F03, подведена линия кислого газа.

В камере смешения происходит подогрев технологических газов за счет смешивания их с продуктами сгорания кислого газа. Нагретые до температуры 245 °С технологические газы тремя потоками поступают в конвертор второй ступени B06. Устройство конвертора B06 такое же, как и B04, разница лишь

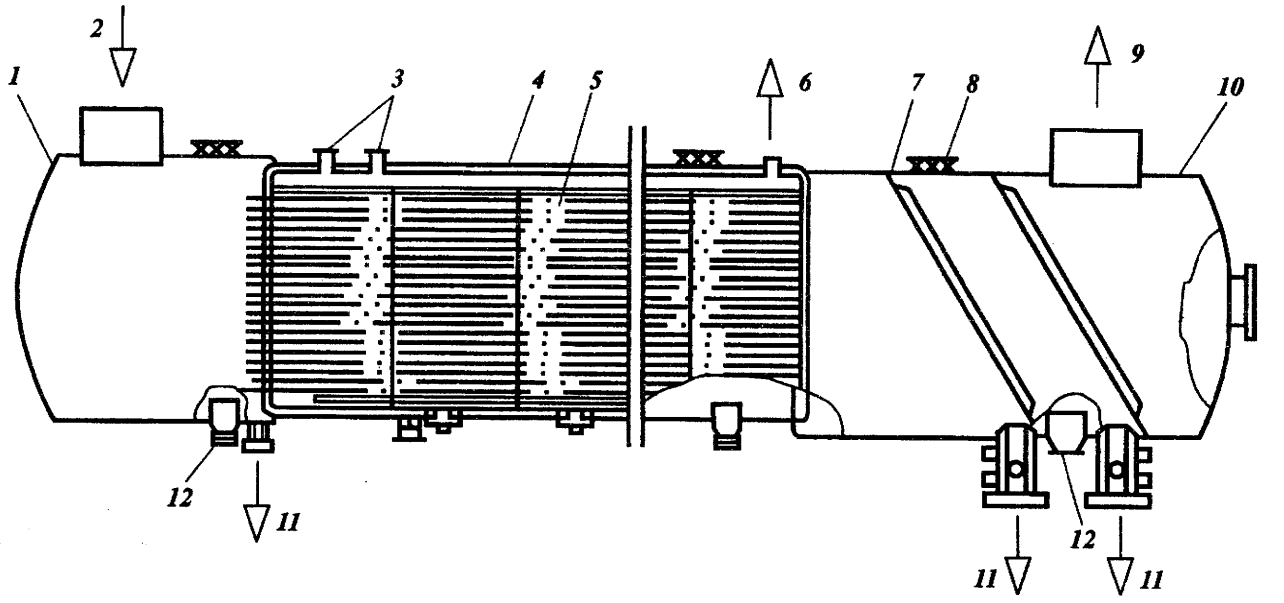


Рис. 24. Экономайзер (котел-утилизатор Г-1250 Э):
1 – входная газовая камера; *2* – вход газов; *3* – штуцера для предохранительных клапанов; *4* – барабан; *5* – трубки; *6* – выход нагретой воды; *7* – крепление коагулирующих устройств; *8* – изоляция; *9* – выход газов; *10* – выходная газовая камера; *11* – выход жидкой серы; *12* – неподвижная опора

в том, что он заполнен катализатором двух сортов: в нижнем слое 60 т катализатора CR, а поверх него уложено 35 т катализатора AM. Катализатор AM имеет ту же характеристику, что и CR, но он пропитан сульфатом железа для связывания свободного кислорода при ошибке в пропорциональном расходе воздух : топливный газ в печи F03.

Температура катализатора в конверторе B06 должна быть в пределах до 264 °C при нормальном технологическом режиме и до 400 °B при регенерации катализатора. Из конвертора B06 технологические газы с температурой до 264 °C поступают в трубное пространство конденсатора E03. Так как реакции, протекающие на катализаторе, экзотермичны, температура газов на выходе из конвертора на 20–40 °C выше, чем на входе. В конденсаторе происходит охлаждение технологических газов для конденсации паров серы.

E03 – экономайзер (котел-утилизатор) представляет собой трубчатый аппарат, межтрубное пространство которого заполнено водой без паровой подушки. Выделенное тепло используется для подогрева питательной воды, поступающей на установку с температурой 90–115 °C. Из конденсатора E03 технологические газы с температурой 120–150 °C проходят коагулятор B07 и направляются на установку доочистки хвостовых газов, либо, минуя установку доочистки, в печь дожига F02. Внутреннее устройство экономайзера показано на рис. 24.

Выделившаяся жидкая сера из конденсатора E03 и коакулятора B07 через гидрозатворы стекает в серную яму T01. Температура газов на выходе из B07 поддерживается не ниже 120 °C. Жидкая сера из ямы суточного хранения T01 по мере наполнения откачивается насосами на установку дегазации серы, где жидкая сера с помощью насосов циркулирует, разбрызгиваясь через сопла, что обеспечивает выделение из нее растворенных H_2S и SO_2.

Отходящий газ после второй каталитической ступени направляется на установку доочистки хвостовых газов "Сульфрен" и затем в печь дожига и дымовую трубу.

Опыт эксплуатации установок Клауса [35] показывает, что в результате оптимизации работы этих установок степень извлечения серы достигает не более 97 %. Это связано с термодинамическими ограничениями, накладываемыми на полноту протекания реакций Клауса. Поэтому отходящие газы установок Клауса необходимо подвергать доочистке при температуре ниже точки росы серы (188 °C), когда термодинамически возможно достижение более высоких степеней превращения.

Глава 5

ДООЧИСТКА ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ПРОЦЕССА КЛАУСА

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ ДООЧИСТКИ

Конверсия сероводорода в серу на установках Клауса составляет 94–96 %. Следовательно, в отходящих газах этих установок всегда присутствуют некоторые количества H_2S, SO_2, паров серы и т.д. Содержание этих компонентов будет зависеть от качества исходного кислого газа и эффективности работы установок Клауса. Обычно отходящие газы установок Клауса содержат 1–2 % H_2S, до 1 % SO_2, до 0,4 % COS, до 0,3 % CS_2, 1–8 г/см^3 капельной и паровой серы, по 1,0–1,5 % водорода и CO, до 15 % CO_2, примерно 30 % паров воды и азот [34].

В настоящее время как в нашей стране, так и во всем мире ужесточаются нормы на выбросы вредных веществ в атмосферу. Поэтому, как правило, отходящие газы установок Клауса подвергаются дополнительной очистке. Для снижения концентрации сернистых соединений в отходящих газах используют специальные установки на основе более чем двадцати процессов.

Все процессы очистки отходящих газов можно разделить на три группы.

Первая группа – процессы, основанные на продолжении реакции Клауса, т.е. на превращении H_2S и SO_2 в серу. Эти процессы обеспечивают общую степень извлечения серы 99,0 – 99,7 %. Они могут осуществляться в слое твердого катализатора (процессы "Салфрин", CBA, MCRC и др.) или в жидкой среде, содержащей катализатор (процесс "Фин-Клаусполь", "Таунсенд" и др.).

Вторая группа – процессы, основанные на восстановлении всех сернистых соединений в сероводород с последующим его извлечением. Эти процессы отличаются друг от друга прежде всего способом извлечения образовавшегося сероводорода из продуктов гидрирования и источником водорода (либо в схему включают блок получения водорода из природного газа, либо используют водородсодержащий газ с других процессов, на-

пример, с каталитического риформинга). Из этой группы процессов наибольшее распространение получили процессы СКОТ и "Бивон".

Третья группа – процессы, основанные на окислении всех сернистых соединений до SO_2 или до элементной серы с последующим их извлечением. Эти процессы, так же как и восстановительные, отличаются между собой прежде всего способом извлечения образовавшихся продуктов (SO_2 или серы). К этой группе процессов относятся "Уэллмен Лорд", "Коминко", АТС, "Стретфорд" и др.

ПРОЦЕССЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ПРОДОЛЖЕНИИ РЕАКЦИИ КЛАУСА

Среди всех известных способов доочистки хвостовых газов процессы этой группы получили наибольшее распространение в промышленности благодаря легкой приспосабливаемости к процессу Клауса, сравнительно невысокой стоимости (50–60 % от основного производства) и достаточно высокой степени извлечения серы (суммарная степень извлечения серы составляет 99,6 %). Эти процессы основаны на протекании реакции Клауса между оставшимися в хвостовых газах сероводородом и диоксидом серы:

$$2H_2S + SO_2 \rightleftarrows \frac{3}{n}S_n + 2H_2O.$$

Целевые реакции в этих процессах осуществляются при более низких температурах, чем процессы Клауса (130–150 °С), т.е. процесс осуществляется при температуре ниже точки росы серы. При такой низкой рабочей температуре термодинамическое равновесие благоприятнее, чем при обычных условиях установок "Клауса".

Процесс "Салфрин" (Sulfreen)

Процесс разработан фирмами "Эльф Акитен" (Франция) и "Лурги" (ФРГ).

Реакция Клауса (взаимодействие H_2S и SO_2) протекает на твердом катализаторе (на основе оксида алюминия) при 130 – 150 °С. Образующаяся сера адсорбируется в жидком виде на катализаторе, вследствие чего активность катализатора постепенно снижается. После дезактивации катализатора сера удаляется отдувкой горячим очищенным газом, нагретым до 300 °С, который затем направляется в конденсаторы для извлечения

серы. Затем реактор охлаждается и снова переключается на стадию адсорбции. Обычно эти установки включают три реактора, два из которых находятся на стадии адсорбции, а один последовательно на стадии десорбции и охлаждения.

На рис. 25 приведена принципиальная технологическая схема одной из семи действующих установок Оренбургского ГПЗ, которые отличаются между собой типом используемых реакторов (горизонтальные и сферические) и модификациями катализатора (CR 4-6; CRS-31, AM и т.д.).

Хвостовые газы с установки Клауса с температурой 130 °С и давлением 0,04 МПа проходят снизу вверх через два параллельно включенных реактора (см. рис. 25, на стадии абсорбции показаны реакторы *1* и *2*), где на катализаторе осуществляется реакция

$$2H_2S + SO_2 \leqslant \frac{3}{n} S_n + 2H_2O + 146,3 \text{ кДж/моль}.$$

Катализатор загружают в реактор двумя слоями: первый слой – катализатор AM (γ-Al_2O_3, пропитанный сульфатом железа с целью защиты основного катализатора от кислорода во избежание его сульфатации) и второй слой – основной катализатор CR-4-6 (активированный γ-Al_2O_3).

В связи с тем, что из потока отходящего газа катализатором удаляется практически вся сера, равновесие реакции Клауса сдвигается в сторону полной конверсии H_2S и SO_2 в серу.

Очищенный газ, выходящий сверху из каталитических реакторов, поступает в печь дожига *5*, где остаточные количества сернистых соединений (H_2S, COS, CS_2, туман серы и пары серы) сжигаются, образуя SO_2. Содержание этих компонентов в очищенном газе составляет обычно 0,1–0,2 % по объему (100–200 ppm). Продукты сгорания через дымовую трубу *6* выбрасываются в атмосферу.

Часть очищенного отходящего газа газодувкой *7* направляется в печь подогрева *4*, где за счет непрямого контакта с дымовыми газами сгорания топлива подогревается до 330–350 °С, и поступает сверху вниз в каталитический реактор *3*, находящийся в стадии регенерации для десорбции серы. Газы регенерации при температуре 310–320 °С удаляют из катализатора серу. После выхода из реактора газы охлаждаются в конденсаторе-коагуляторе *8*. При этом пары серы конденсируются, и сера в жидком виде через гидрозатвор сливается в емкость хранения (серную яму *9*). В межтрубном пространстве конденсатора-коагулятора *8* вырабатывается водяной пар низкого давления (0,4 МПа). Газы из конденсатора-коагулятора *8* с тем-

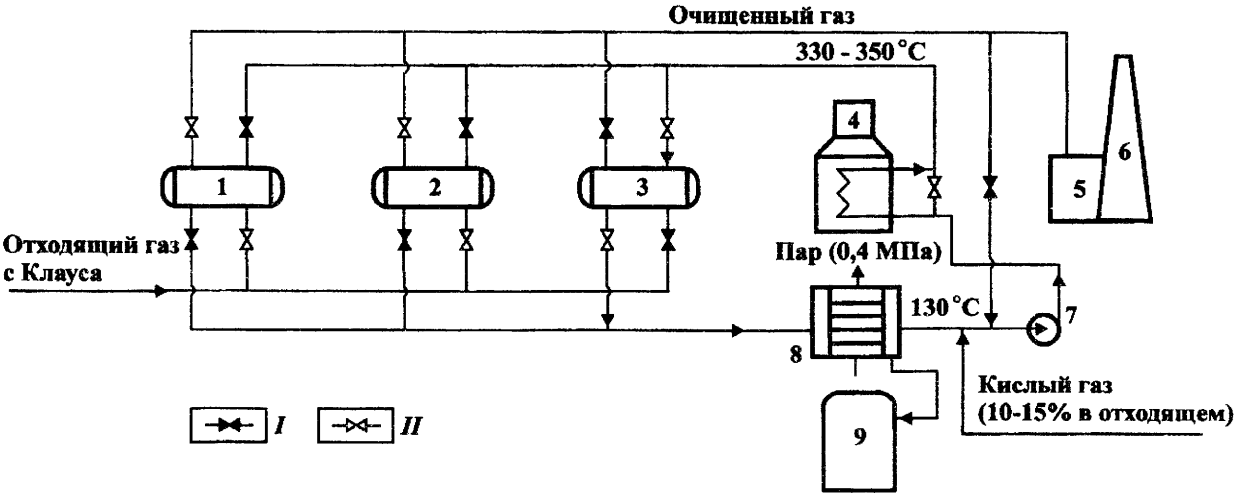


Рис. 25. Принципиальная схема процесса "Сульфрин" (режим адсорбции и нагрева):
I – закрыто; *II* – открыто; *1–3* – реакторы; *4* – печь подогрева газа регенерации до 330–350 °С; *5* – печь дожига; *6* – дымовая труба; *7* – газодувка; *8* – конденсатор; *9* – серная яма

пературой 130 °С поступают на прием газодувки *7* и далее используются для регенерации катализатора.

На стадии регенерации, после того как за счет подачи нагретого очищенного газа температура в реакторе достигает 300 °С, в циркулирующий газ добавляют сероводород из линии кислого газа установок Клауса до содержания его 10–15 % для десульфатации катализатора. Затем катализатор охлаждают холодным очищенным газом и реактор снова включают на адсорбцию. Продолжительность стадии адсорбции 26 ч, стадии десорбции 10 ч и стадии охлаждения 3 ч. Таким образом, при использовании реакторов достаточно большого объема процесс можно считать непрерывным, так как в этом случае переключение реактора со стадии катализа и адсорбции на стадию регенерации производится только один раз в сутки с помощью специальных пневматических приспособлений с программным устройством.

Опыт эксплуатации установок "Салфрин" на Оренбургском ГПЗ показал, что на действующих установках реальная степень извлечения серы достигает 97,9–98,3 %.

Наряду с очевидными достоинствами этого процесса имеются следующие недостатки:

жесткая зависимость эффективности работы установок "Салфрин" от показателей работы установок Клауса вследствие необходимости строго поддерживать соотношение H_2S : : $SO_2 = 2 : 1$ в отходящих газах;

малая гибкость установок по изменению количества и качества поступающих на очистку газов;

отсутствие превращения COS и CS_2, на долю которых приходится около половины недоизвлеченной серы, следовательно, эта сера после печи дожига в виде SO_2 уходит через дымовую трубу в атмосферу;

периодическое изменение температуры катализатора, что отрицательно влияет на его прочность.

Процесс "Оксисалфрин"

Процесс "Оксисалфрин" разработан с учетом опыта эксплуатации установок "Салфрин" и лишен его основных недостатков. Этот процесс позволяет повысить степень извлечения серы до 98,8 %. Процесс включает следующие стадии:

каталитическая гидрогенизация всех сернистых соединений, содержащихся в отходящих газах установки Клауса, в сероводород;

каталитическое окисление $1/3$ H_2S и SO_2;

проведение реакции Клауса между H_2S и SO_2 по технологии процесса "Салфрин".

Таким образом, усовершенствованный процесс "Оксисалфрин" имеет преимущества:

отсутствие зависимости от нарушения соотношения H_2S и SO_2 в отходящих газах установок Клауса;

перевод серосодержащих соединений, не вступающих в химическое взаимодействие с образованием серы, в реакционноспособный H_2S.

Стоимость затрат на строительство установок "Оксисалфрин" составляет 110 % от затрат на строительство установок Клауса.

Процесс СВА

Процесс СВА разработан фирмой "Амоко" (США) и является усовершенствованным аналогом процесса "Салфрин". Он осуществляется на тех же катализаторах (γ-Al_2O_3) при температуре ниже точки росы серы. Основное отличие от процесса "Салфрин" заключается в том, что для регенерации катализатора используется горячая реакционная смесь из первого каталитического конвертора установки Клауса, что существенно удешевляет процесс.

Процесс разработан как дополнение к обычным установкам Клауса. При этом суммарная степень извлечения серы возрастает от 95–97 % до 98–99,3 %. Если на установке Клауса используются три каталитических реактора, то достаточно дополнительно установить один реактор.

Стоимость затрат на строительство установок СВА составляет 40–50 % от затрат на строительство установок Клауса.

ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

При высоком содержании CO_2, меркаптанов и содержании углеводородов более 2 % в кислом газе, поступающем на установки Клауса, в процессе его переработки в серу образуется значительное количество сернистых соединений (COS, CS_2 и др.), не способных вступать в реакции с образованием серы. При очистке отходящих газов установки Клауса методами, описанными выше (основанными на продолжении реакции Клауса), эти соединения не утилизируются. Для очистки та-

ких газов целесообразно использовать методы, основанные на гидрировании всех сернистых соединений в сероводород с последующим его извлечением. Наибольшее распространение в газопереработке из этой группы процессов нашли процессы "Бивон" и СКОТ.

Процесс "Бивон"

В этом процессе соединены процессы гидрирования всех сернистых соединений в сероводород и окисление сероводорода в элементарную серу по технологии процесса "Стретфорд".

Газ, отходящий с установки Клауса, нагревают до температуры реакции (300 °С) смешением с горячими продуктами сгорания топливного газа при недостатке воздуха. Обогащенная смесь продуктов сгорания выполняет две функции: осуществляет предварительный нагрев отходящего газа перед процессом гидрирования и дает дополнительное количество водорода и CO (за счет процесса неполного сгорания топливного газа).

Нагретую газовую смесь пропускают через слой алюмокобальтмолибденового катализатора, где протекают реакции гидрирования. Затем газовый поток охлаждают и направляют в блок извлечения сероводорода путем окисления его до элементной серы контактированием его с раствором "Стретфорд" (водный раствор, содержащий натриевые соли 2,6- и 2,7-антрахинондисульфоновых кислот с активатором – метаванадатом натрия).

В результате процесса получают 99 %-ную серу, а содержание сернистых соединений в очищенном отходящем газе составляет 200–500 ppm.

Процесс СКОТ

Процесс СКОТ (Shell Claus Offgas Treating) разработан фирмой "Шелл Дивелопмент" (Нидерланды). Этот процесс так же, как и процесс "Бивон", основан на гидрировании всех сернистых соединений до сероводорода. Восстановление сернистых соединений осуществляется на алюмокобальтмолибденовом катализаторе (CoO и MoO_3, нанесенные на активированный γ-Al_2O_3) при температуре 300 °С в среде водорода или восстановителей (H_2 + CO), получаемых путем неполного сгорания метана.

Отличие заключается в том, что образовавшийся сероводород затем извлекается растворами алканоламинов, а выделенный на стадии регенерации аминов кислый газ возвращается на установки Клауса.

На рис. 26 представлена принципиальная технологическая схема установки СКОТ с блоком получения водорода путем сжигания природного газа при недостатке кислорода. Отходящий газ с процесса Клауса смешивается с продуктами неполного сгорания топливного газа:

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrows 2H_2 + CO$$

и при 300 °С поступает в реактор гидрирования, где происходит восстановление сернистых соединений в сероводород:

$$SO_2 + 3H_2 \leftrightarrows H_2S + H_2O;$$

$$S + H_2 \leftrightarrows H_2S.$$

Одновременно протекают реакции гидролиза:

$$CS_2 + H_2O \leftrightarrows COS + H_2S;$$

$$COS + H_2O \leftrightarrows H_2S + CO_2;$$

$$CO + H_2O \leftrightarrows CO_2 + H_2.$$

Продукты гидрирования затем охлаждаются в котле-утилизаторе и охладительной колонне (колонна "Квенч"). Далее сероводород извлекается раствором алканоламина и с бло-

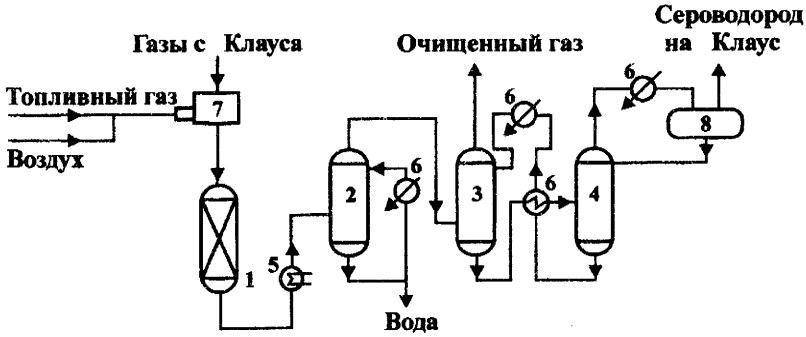


Рис. 26. Принципиальная технологическая схема процесса СКОТ:
1 – реактор гидрирования; *2* – охладительная колонна "Квенч"; *3* – абсорбер; *4* – десорбер; *5* – котел-утилизатор; *6* – холодильники; *7* – печь; *8* – сепаратор

ка регенерации возвращается на установку Клауса. В зависимости от состава отходящих газов установки Клауса, т.е. доли в нем CO_2, осуществляют выбор амина. Если в отходящем газе установки Клауса высокое содержание CO_2, используют третичные амины (МДЭА, ДИПА) для обеспечения селективного извлечения сероводорода. При низком содержании CO_2 можно использовать более реакционноспособные первичные и вторичные амины (МЭА и ДЭА).

В очищенном газе этого процесса остается 10–500 ppm H_2S, что соответствует суммарной степени извлечения H_2S 99,8–99,9 %.

Этот процесс отличается высокой гибкостью, позволяющей перерабатывать отходящие газы в широких пределах изменения их состава.

Стоимость установки составляет 80–100 % от стоимости стандартной установки Клауса с двумя каталитическими конверторами.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ

Окислительные процессы доочистки отходящих газов установок Клауса основаны на дожиге всех сернистых соединений до диоксида серы с последующим его извлечением и превращением в серу или другой химический продукт.

Из всех существующих процессов этой группы промышленное применение нашли только процессы "Уэллмэн Лорд" и АТС.

Процесс "Уэллмэн Лорд"

Отходящий газ с установок Клауса сначала сжигают для превращения в SO_2 всех присутствующих сернистых соединений (H_2S, COS, CS_2 и др.). Горячие газы охлаждают в котле-утилизаторе, затем в теплообменнике и направляют в абсорбер для извлечения SO_2. В абсорбер подают водный раствор сульфита натрия (Na_2SO_3), который взаимодействует с SO_2, превращаясь при этом в бисульфит натрия:

$$SO_2 + Na_2SO_3 + H_2O \leftrightarrows 2NaHSO_3.$$

Очищенные газы выбрасывают в атмосферу, а насыщенный раствор бисульфита направляют на регенерацию. В регенераторе из раствора бисульфита испаряется вода, выделяется SO_2, а сульфит натрия выпадает в виде кристаллов.

Диоксид серы с парами воды выходит с верха десорбера и поступает в конденсатор для отделения воды, которая возвращается в резервуар растворения абсорбента. Выделенный SO_2 поступает либо на установку получения серы, либо на установку получения серной кислоты.

Очищенный газ в этом процессе содержит 100–200 ppm SO_2.

Недостаток данного процесса – образование сульфатов в абсорбере и тионатов в регенераторе, что вызывает потери абсорбента и создает проблемы утилизации побочных продуктов. Это является главной причиной ограниченного применения процесса "Уэллмэн Лорд". В настоящее время ведутся работы по устранению недостатков и созданию новых модификаций этого процесса.

Процесс АТС (аммоний – тиосульфат)

Процесс аналогичен предыдущему, но образующийся в результате сжигания SO_2 извлекается водным раствором бисульфата аммония. Реакционная смесь сульфит – бисульфит затем контактирует с частью кислого газа, содержащего H_2S, что приводит к образованию тиосульфата аммония, являющегося продуктом процесса.

Стоимость установки 70–100 % от стоимости установки Клауса. Очищенный газ содержит до 250 ppm SO_2.

Общий недостаток всех окислительных процессов – сложность и громоздкость установок, а также образование неутилизируемых отходов.

Глава 6

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ХОЛОДА

Повышение потребности в индивидуальных углеводородах, особенно таких как этан, пропан, а также рост потребления сжиженных газов – причины увеличения доли низкотемпературных процессов в газопереработке. Процессы разделения

углеводородных газов основаны на различии физико-химических свойств компонентов газа. Наиболее важный показатель, влияющий на технологические параметры процессов разделения, – давление насыщенных паров компонентов. Четкость разделения углеводородных газов в значительной степени определяется относительной летучестью компонентов

$$\alpha = \frac{\gamma_1 p_1}{\gamma_2 p_2} = \frac{K_1}{K_2},$$

где γ_1, γ_2 – коэффициенты активности разделяемых компонентов; p_1, p_2 – давление насыщенных паров компонентов; K_1, K_2 – константы фазового равновесия.

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

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

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

В настоящее время в низкотемпературных процессах используются технологические схемы:

с внешним холодильным циклом, когда применяются специальные вещества – хладагенты, совершающие круговой процесс в холодильном цикле; при этом могут использоваться не только однокомпонентные хладагенты (пропан, этан, этилен, аммиак и т.д.), но и многокомпонентные, смешанные (например, смесь легких углеводородов); для глубокого охлаждения используют каскадные холодильные циклы, которые основаны

на использовании соединенных последовательно нескольких холодильных циклов с различными хладагентами, отличающимися по температурам кипения;

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

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

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

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

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

Способы получения умеренного охлаждения

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

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

газокомпрессионные холодильные машины, в которых сжатый хладагент не подвергается сжижению;

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

Принципиальная схема *парокомпрессионной холодильной машины* показана на рис. 27.

Пары циркулирующего хладагента направляются на прием компрессора К и сжимаются в нем до рабочего давления. Сжатые пары хладагента поступают в холодильник-конденсатор ХК, где при охлаждении водой или воздухом конденсируются и поступают для доохлаждения в холодильник Х. Переохлажденный жидкий хладагент затем дросселируется в Д, в результате чего его температура понижается. После дросселя Д хладагент направляется в испарители, где происходит его испарение за счет подвода тепла охлаждаемым потоком.

Верхняя температура парокомпрессионного цикла примерно одинакова при использовании всех хладагентов, так как зависит от температуры охлаждаемой воды, и колеблется от 0 до 30 °С. Нижнюю температуру цикла задают в зависимости от назначения холодильной установки. Выбор хладагента осуществляют в зависимости от необходимого интервала температур в работе холодильной установки, т.е. в зависимости от требуемого нижнего температурного предела.

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

В настоящее время для холодильных установок используется много различных хладагентов: этан, этилен, пропан, аммиак и т.д.

Широкое применение в практике работы парокомпрессионных холодильных установок получил аммиак. При температуре 20 °С давление насыщенных паров аммиака составляет 857 кПа, в то время как температура насыщения, равная минус 34 °С, соответствует давлению 98 кПа. Следовательно, создание ам-

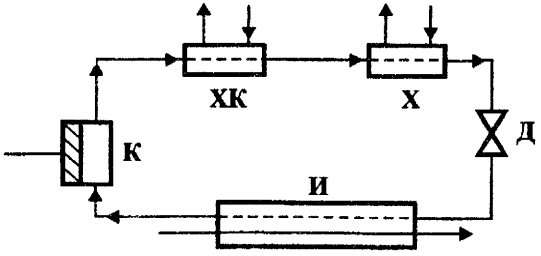


Рис. 27. Схема парокомпрессионной холодильной машины

миачной парокомпрессионной холодильной установки на конечные температуры до минус 34 °С не требует применения вакуума, что значительно упрощает конструкцию установки. Кроме того, по сравнению с другими хладагентами аммиак имеет более высокую холодопроизводительность на 1 кг хладагента. Наряду с перечисленными выше достоинствами аммиак тем не менее имеет и некоторые недостатки – токсичность и коррозионную активность, что несколько ограничивает его применение.

В некоторых случаях, например в бытовой холодильной технике, предпочтительнее использовать фреоны – фторхлорпроизводные метана.

В промышленности широкое применение в качестве хладагентов находят углеводороды, в частности пропан, этан или этилен, которые, хотя и имеют более низкую холодопроизводительность по сравнению с аммиаком, но не обладают коррозионной активностью и нетоксичны.

В *абсорбционных холодильных машинах* необходимо выбрать не только подходящий хладагент, но и дешевый и доступный растворитель, в котором легко растворяется хладагент. Схемы абсорбционных циклов отличаются от парокомпрессионных способом сжатия паров хладагента после испарителя. Схема абсорбционной холодильной машины приведена на рис. 28. Пары хладагента из испарителя *1* поступают в абсорбер *2*, где они поглощаются растворителем, при этом предусмотрен отвод тепла абсорбции. Процесс поглощения паров

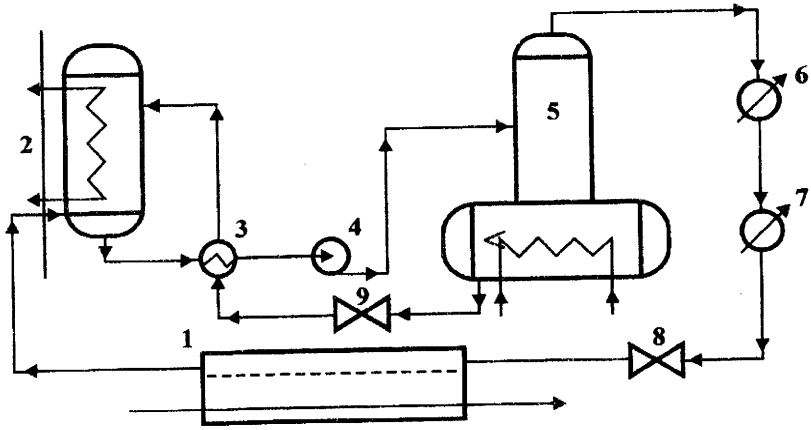


Рис. 28. Схема абсорбционной холодильной машины

хладагента аналогичен процессу всасывания паров в компрессор в схеме парокомпрессионной холодильной машины. Насыщенный растворитель из нижней части абсорбера проходит рекуперативный теплообменник *3* и насосом *4* подается в отпарную колонну с кипятильником *5*. За счет подвода тепла к кипятильнику большая часть хладагента испаряется из насыщенного раствора и в виде паров под высоким давлением отводится из отпарной колонны; пары конденсируются в холодильнике-конденсаторе *6*, и затем сжиженный хладагент доохлаждается в холодильнике *7*, проходит через дроссель *8* и при более низкой температуре поступает в испаритель *1*. Обедненный раствор хладагента из отпарной колонны с кипятильником *5* через дроссель *9* и теплообменник *3* подается в верхнюю часть абсорбера.

Основная сложность в использовании абсорбционных холодильных машин – подбор соответствующей пары хладагент – растворитель, к которым предъявляются весьма жесткие требования: нетоксичность, низкая коррозионная активность, высокая взаимная растворимость и др. Первым из хладагентов в абсорбционных холодильных машинах начали использовать аммиак, который обладает хорошими холодильными свойствами и хорошо растворим в воде, которая в этом случае может использоваться в качестве абсорбента.

Все большее применение находит система бромистый литий – вода. Исследованиями некоторых авторов показано также перспективное использование систем пропан – углеводородная жидкость.

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

Способы получения глубокого холода

Для получения глубокого холода в процессах газопереработки используются:

внутренние холодильные циклы с непосредственным охлаждением технологических потоков путем их *дроссельного* (изоэнтальпийного) или *детандерного* (изоэнтропийного) расширения;

каскадные холодильные циклы;

комбинированные холодильные циклы.

Внутренние холодильные циклы действуют за счет изоэн-

тальпийного (дросселирование) или изоэнтропийного (детандеры) расширения газового потока.

В дроссельных холодильных циклах используется эффект Джоуля – Томсона. Эти циклы достаточно эффективны при больших перепадах давления на дросселе. В условиях небольших перепадов давления более эффективно расширение газа в детандерах.

На практике используют два основных способа расширения газа – процесс дросселирования предварительно сжатого и охлажденного газа и процесс расширения с отдачей внешней работы.

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

Принципиальная схема дроссельного расширения показана на рис. 29.

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

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

Процесс расширения газа с отдачей внешней работы осуществляется в специальных машинах-детандерах. Название *де-*

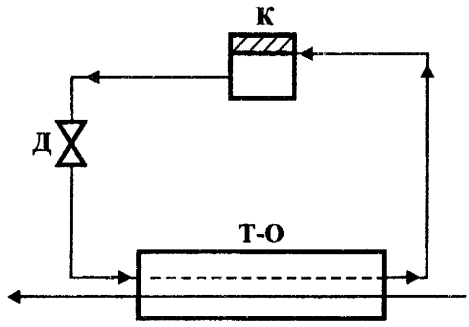


Рис. 29. Схема дроссельного расширения сжатого газа

тандер происходит от французского слова *detendre* – расширять сжатое. Теоретически этот процесс может быть полностью обратимым, т.е. протекать при постоянной энтропии.

Схема детандерного расширения показана на рис. 30.

Газ засасывается компрессором К при давлении p_1 и температуре T_1 и изотермически сжимается до давления p_2. Сжатый газ расширяется в детандере до первоначального давления p_1. Теоретически расширение в детандере происходит при постоянной энтропии, и газ должен охладиться при этом до температуры T_2. В действительности процесс в детандере несколько отклоняется от адиабатического.

Расширительные машины делятся на два основных класса:

машины статического (объемного) действия, в которых расширение газа происходит в переменном объеме под воздействием поршней с возвратно-поступательным или вращательным движением. В технике глубокого охлаждения из машин этого класса наибольшее распространение получили одноступенчатые поршневые детандеры, иногда используют ротационные или винтовые;

поточные машины динамического действия, в которых расширение газа происходит в результате его движения через системы неподвижных направляющих каналов и межлопаточных каналов. Это турбодетандеры.

Рабочей средой в детандерах является газ. Работа в турбодетандерах создается в результате взаимодействия потока газа с кольцевыми лопаточными решетками, т.е. системами лопастей, расположенных вокруг оси вращения. Основное назначение вращающихся лопаточных решеток состоит в изменении энергетического уровня рабочей среды, что достигается изменением момента количества движения протекающего газа. Возникающий при этом момент сил, действующий на лопатки

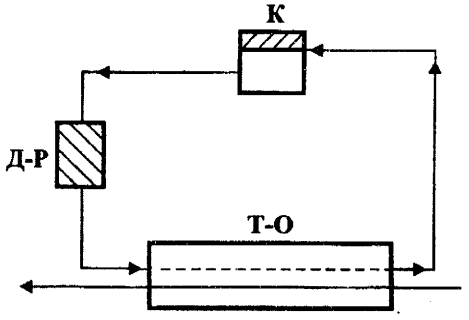


Рис. 30. Схема детандерного расширения сжатого газа: К – компрессор; Д-Р – детандер-расширитель; Т-О – теплообменник

вращающейся решетки, определяет передаваемую внешним телам работу, называемую технической.

Ступень турбодетандера образует два основных рабочих элемента – неподвижный направляющий аппарат (сопловый аппарат) и вращающееся рабочее колесо.

Рабочий процесс в ступени турбодетандера протекает следующим образом: сжатый газ с небольшой скоростью подводится к направляющему аппарату, в котором скорость потока значительно увеличивается с соответствующим понижением давления и энтальпии, затем газ проходит по межлопаточным каналам рабочего колеса, передавая с помощью лопаток свою энергию на вал машины; расширенный и охлажденный газ выводится из машины и направляется к потребителю холода. Механическая энергия с вала машины тоже должна быть отведена.

Таким образом, направляющий аппарат служит для полного или частичного преобразования потенциальной энергии сжатого газа в кинетическую, а рабочее колесо – для преобразования энергии газа (в общем случае и потенциальной, и кинетической) в механическую работу, передаваемую внешним телам.

Итак, принцип действия турбодетандера заключается в осуществлении процесса расширения газа с совершением внешней работы путем полного или частичного преобразования энергии сжатого газа в кинетическую энергию в направляющем (сопловом) аппарате и последующего преобразования энергии газа в механическую работу во вращающемся рабочем колесе. Этот процесс сопровождается понижением энтальпии газа, т.е. получением холода и передачей внешнему потребителю механической энергии.

Каскадные холодильные циклы представляют собой последовательно соединенные парокомпрессионные машины с различными хладагентами, отличающимися по температурам кипения. Принцип взаимодействия последовательно соединенных парокомпрессионных холодильных машин заключается в том, что хладагент, сжижающийся при более высокой температуре, служит для конденсации паров труднее конденсируемого хладагента. Например, в стандартном каскадном холодильном цикле, предназначенном для сжижения природного газа, обычно применяют три ступени. На первой ступени в качестве хладагента используют пропан, фреон или аммиак, на второй – этан или этилен, на третьей – метан или природный газ. Принципиальная схема каскадного холодильного цикла показана на рис. 31.

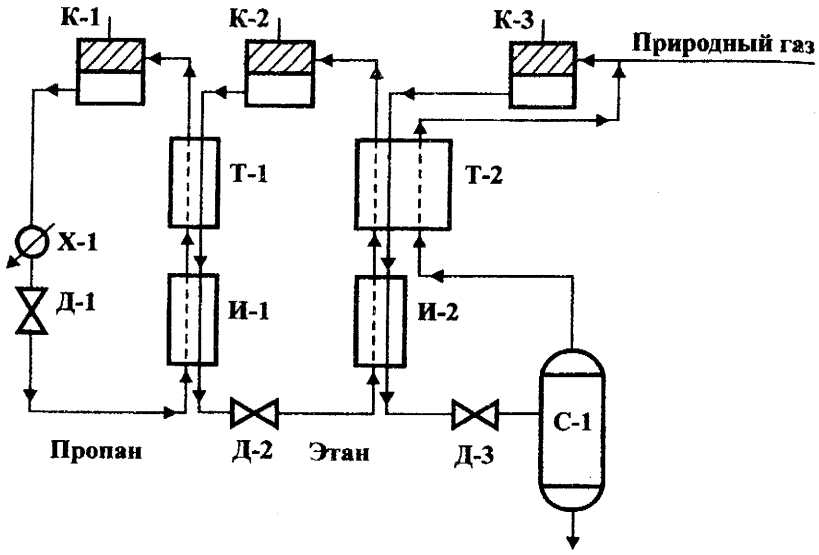


Рис. 31. Схема каскадного холодильного цикла:
К-1, К-2, К-3 – компрессоры первой, второй и третьей ступеней соответственно; Х-1 – холодильник-конденсатор; Т-1, Т-2 – теплообменники; И-1, И-2 – испарители; Д-1, Д-2, Д-3 – дроссели; С-1 – сепаратор

Пары хладагента первой ступени, например пропана, конденсируются водой или воздухом и после расширения в дроссельном устройстве поступают в испаритель И-1 для конденсации паров хладагента второй ступени, например этана. Сконденсированный хладагент второй ступени после дросселирования поступает в И-2 на конденсацию хладагента третьей ступени, например природного газа. Несконденсировавшийся газ из сепаратора С-1 поступает в теплообменник Т-2 для рекуперации холода, а затем в компрессор К-3 для сжатия.

Основное преимущество каскадных циклов – низкий расход энергии. Однако они требуют большое количество оборудования и более сложное управление потоками.

В последние годы как у нас, так и за рубежом для процессов сжижения природного газа используют однопоточные каскадные холодильные циклы. Они отличаются тем, что в качестве хладагента используется жидкость, конденсирующаяся из сжижаемого природного газа. Соотношение компонентов в газе должно быть таким, чтобы парциальная конденсация на любой ступени была эквивалентна потребности в холоде на следующей ступени. В этом цикле можно получить любое разделение

за счет поддержания соответствующего давления и температуры без применения ребойлеров, так как весь процесс происходит при температурах существенно ниже температуры окружающей среды. Кроме того, в этих случаях не требуется четкого разделения компонентов.

На рис. 32 приведена схема однопоточного каскадного холодильного цикла с получением хладагента непосредственно из природного газа, подлежащего сжижению.

Исходный газ разделяется на два потока. Один из них дросселируется и охлаждается в теплообменнике типа "газ – газ" *3* холодным потоком несконденсировавшегося газа из отпарной колонны *7*. Другой поток охлаждается последовательно в теплообменниках первой *2* и второй *4* ступеней, после чего смешивается с первым потоком и поступает на разделение в сепаратор *5*. Сконденсировавшиеся углеводороды из сепаратора *5* направляются на газофракционирующую установку *10*, где разделяются на индивидуальные углеводороды (этан, пропан, бутан) и пентаны + высшие. Часть полученных индивидуальных углеводородов используется для приготовления холодильной смеси.

Отсепарированный газ из сепаратора *5* проходит через теплообменник третьей ступени *6*, где при охлаждении сжижается, затем проходит через дроссель и поступает в отпарную колонну *7*. В колонне *7* из сжиженного газа отпариваются азот и часть метана, которые отводятся с верха колонны, проходят для охлаждения потока природного газа через теплообменник *3* и выводятся из цикла.

Сжиженный природный газ из нижней части отпарной колонны проходит через холодильники *8* и *9* и подается в хранилище СПГ.

Пары из сепараторов холодильной смеси *11–14* проходят последовательно через теплообменники *2*, *4*, *6*, холодильники *8*, *9*, змеевик вверху отпарной колонны *7* и охлаждаются в холодильнике *8*. Затем пары в обратном порядке проходят теплообменники *6*, *4*, *2*, где соединяются с испаряющимся конденсатом из сепараторов холодильной смеси, и поступают на прием компрессора *1*, после чего смесь охлаждается в водяном холодильнике *15* и поступает в сепаратор *11*. Образовавшийся в этом сепараторе конденсат (в основном пропан) дросселируется, испаряется в теплообменнике *2* за счет теплообмена с газом из сепаратора *11* и поступает в паровой поток хладагента. Газовая фаза из сепаратора *11* проходит через теплообменник *2*, где частично сжижается и поступает на разделение в сепаратор *12*. Конденсат (в основном этан) отводится с низа

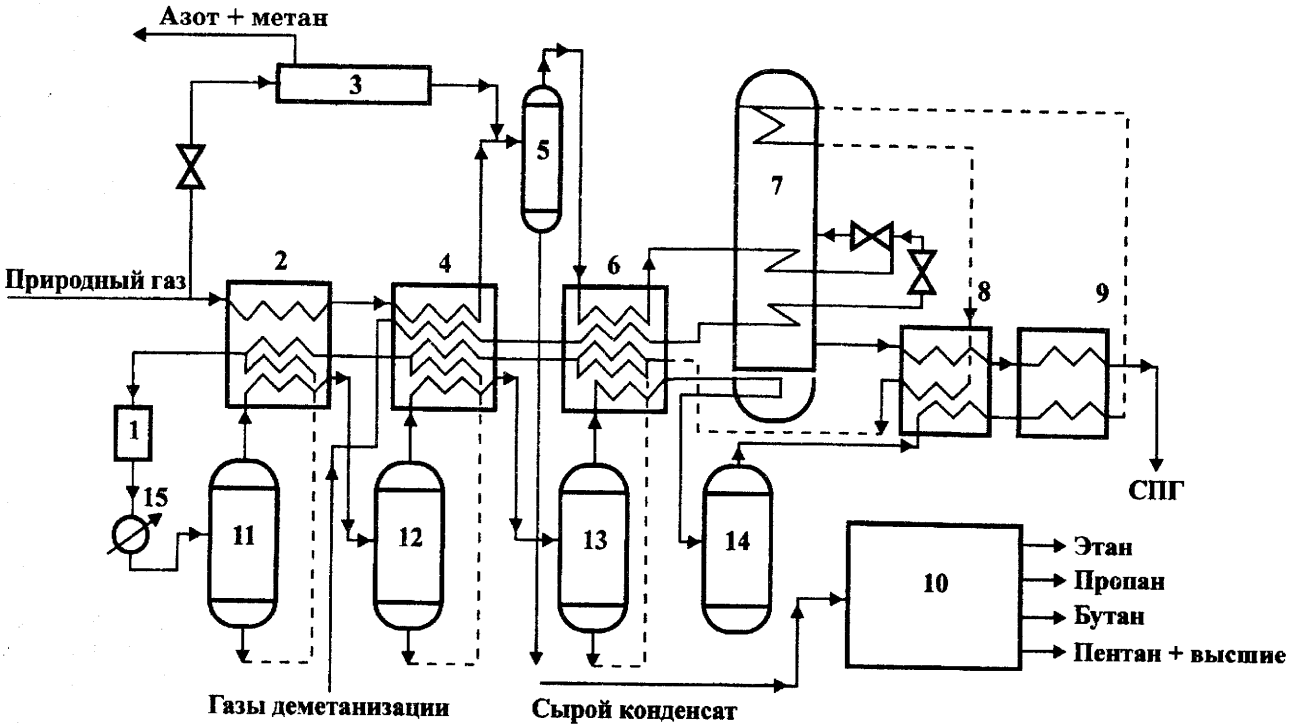


Рис. 32. Схема однопоточного каскадного цикла

сепаратора *12*, дросселируется и после испарения в теплообменнике *4* соединяется с парами хладагента. Газовая фаза из сепаратора *12* проходит через теплообменник *4*, где частично сжижается и поступает на разделение в сепаратор *13*. В сепараторе *13* конденсируется в основном метан и после дросселирования поступает на испарение в теплообменник *6*, где затем также соединяется с основным потоком хладагента. Газовая фаза из сепаратора *13* через теплообменник *6* поступает в сепаратор *14*, откуда паровая фаза, в основном азот, отводится через холодильники *8* и *9*, охлаждает верх отпарной колонны *7*. Затем паровая фаза, последовательно проходя через систему теплообменников *6*, *4*, *2*, поступает на прием компрессора *1*.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Все низкотемпературные процессы, используемые для разделения углеводородных газов, подразделяются на четыре группы: низкотемпературная конденсация, низкотемпературная ректификация, низкотемпературная абсорбция и низкотемпературная адсорбция.

Низкотемпературная конденсация (НТК) – это процесс изобарного охлаждения газа (при постоянном давлении) до температур, при которых при данном давлении появляется жидкая фаза. Разделение углеводородных газов методом НТК осуществляется путем охлаждения их до заданной температуры при постоянном давлении, сопровождающегося конденсацией извлекаемых из газов компонентов, с последующим разделением в сепараторах газовой и жидкой фаз. Высокой четкости разделения углеводородных газов путем однократной конденсации и последующей сепарации добиться практически невозможно. Поэтому современные схемы НТК включают колонну деэтанизации или деметанизации. Газовая фаза при этом выводится с установки с последней ступени сепарации, а жидкая фаза после теплообмена с потоком сырого газа поступает на питание в колонну деэтанизации или деметанизации. В этом случае ректификация, как правило, предназначается для отделения остаточных количеств растворенных газов из жидкой фазы, например, этана из пропан-бутановой фракции (деэтанизаторы) или метана из фракции C_{2+} (деметанизаторы).

Низкотемпературная ректификация (НТР) основана на охлаждении газового сырья до температуры, при которой система переходит в двухфазное состояние, и последующем разделении образовавшейся газожидкостной смеси без предварительной сепарации в тарельчатых или насадочных ректификационных колоннах. НТР по сравнению с НТК позволяет проводить разделение углеводородных смесей с получением более чистых индивидуальных углеводородов или узких фракций.

Низкотемпературная абсорбция (НТА) основана на различии в растворимости компонентов газа в жидкой фазе при низких температурах и последующем выделении извлеченных компонентов в десорберах, работающих по полной схеме ректификации. Преимущество НТА перед НТР состоит в том, что разделение углеводородных газов можно осуществлять при умеренных температурах, используя в качестве источника холода, например, пропановые испарители, применение которых в НТР оказывается недостаточным, но четкость разделения компонентов газа в этом процессе ниже, чем в НТР.

Низкотемпературная адсорбция (НТ-адсорбция) основана на различной способности компонентов газа адсорбироваться на твердых поглотителях. Они используются обычно для извлечения компонентов газа, имеющих очень низкое парциальное давление, вследствие чего извлечение их из газового потока другими методами весьма затруднительно. Эти процессы отличаются от всех низкотемпературных процессов разделения газов высокой избирательностью, но в то же время это весьма дорогостоящие процессы и требуют обеспечения хорошего теплосъема и четкого контроля за процессом. В связи с этим они применяются только для получения продуктов высокой степени чистоты, например, для тонкой очистки гелия от микропримесей и т.п.

Таким образом, все перечисленные низкотемпературные процессы благодаря своим особенностям могут комплексно использоваться на различных стадиях переработки газа, особенно в тех случаях, когда переработка осуществляется с получением широкого ассортимента продуктов.

МЕТОД НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНДЕНСАЦИИ

В процессе низкотемпературной конденсации охлаждение продолжают до заданной степени конденсации газовой фазы, которая определяется необходимой глубиной извлечения целе-

вых компонентов. Для этого задают конечную температуру процесса охлаждения. Эта температура достигается путем подвода расчетного количества холода.

Для того, чтобы задаться конечной температурой охлаждения газового потока, необходимо определить температуры фазовых переходов при выбранных значениях давления. Для индивидуального вещества существует критическая точка, которой соответствуют критические температура $T_{кр}$ и давление $p_{кр}$. Это максимальные значения температуры и давления, при которых еще возможно существование двух фаз. При температуре выше критической существует только одно фазовое состояние, и никакими сочетаниями других параметров перевести его в двухфазное состояние невозможно. Следовательно, процессы частичного или полного сжижения однокомпонентного газа можно осуществить только после предварительного охлаждения газа до температуры ниже критической.

На практике чаще приходится иметь дело с многокомпонентными газовыми смесями, в которых критические области наблюдаются в широком диапазоне параметров в зависимости от состава.

Если процесс конденсации осуществляется при давлении и температуре ниже критических значений компонентов, которые подлежат конденсации, то одновременно с конденсацией этих компонентов имеет место частичная конденсация даже тех компонентов, у которых критическая температура ниже, чем температура смеси. Это обусловлено тем, что углеводородные газы способны растворяться в углеводородных жидкостях. Например, смесь, состоящая из метана (молярная доля 10 %) и пропана (молярная доля 90 %), может быть полностью сконденсирована при охлаждении газовой смеси до 10 °С при давлении 2,0 МПа [7]. Таким образом, метан, критическая температура которого $T_{кр} = -82$ °С, в присутствии пропана превращается в жидкость при температуре существенно выше критической.

Растворение газа в жидкости, так же как и конденсация, сопровождается выделением тепла. Значение тепла растворения незначительно отличается от значения тепла конденсации. По мере снижения температуры увеличивается количество образовавшейся жидкости и изменяется ее состав: жидкость обогащается легколетучими компонентами. Одновременно легколетучими компонентами обогащается и паровая фаза по мере конденсации тяжелых компонентов. При дальнейшем охлаждении смеси этот процесс будет продолжаться до полной конденсации паровой фазы. Поэтому в процессах

разделения углеводородных газов задаются конечной температурой охлаждения, позволяющей получать заданную степень конденсации.

Одной и той же степени конденсации исходного газа можно достигать различными комбинациями значений температуры и давления. С повышением давления в системе степень конденсации при постоянной температуре увеличивается, а избирательность процесса снижается. Интенсивность изменения степени конденсации не прямо пропорциональна изменению давления и температуры. В области низких давлений степень конденсации быстро меняется с изменением давления. При дальнейшем увеличении давления интенсивность конденсации снижается. Аналогичное влияние оказывает изменение температуры: наиболее интенсивно степень конденсации увеличивается с понижением температуры до определенного значения (в зависимости от состава газа), ниже которого скорость конденсации замедляется.

Таким образом, степень конденсации углеводородов можно увеличивать двумя способами: повышением давления при постоянной температуре или понижением температуры при постоянном давлении. Однако процесс конденсации в этих случаях имеет свои особенности. При росте давления при постоянной температуре повышение степени конденсации происходит одновременно с ухудшением четкости разделения углеводородов, так как в жидкую фазу вместе с тяжелыми компонентами переходит значительное количество легких компонентов. В случае понижения температуры при постоянном давлении увеличение степени конденсации сопровождается повышением четкости разделения легких и тяжелых компонентов, что объясняется большей разностью значений летучести компонентов смеси в области низких температур. Поэтому для получения достаточно чистых индивидуальных компонентов газа, или узких фракций углеводородов, целесообразно проводить процесс при умеренном давлении и низких температурах, а также использовать сочетание низкотемпературной конденсации с последующей деметанизацией или деэтанизацией образовавшейся жидкой фазы в ректификационных колоннах для удаления растворенных в ней легких компонентов.

Таким образом современные схемы установок НТК включают следующие узлы: компримирование газа (при необходимости) до заданного давления; осушка газа; охлаждение газа для образования двухфазной системы; сепарация двухфазной системы; деэтанизация (деметанизация) образовавшейся жидкой фазы.

Схемы НТК классифицируют по числу ступеней конденсации и источников холода.

По числу ступеней конденсации схемы НТК подразделяют на одно-, двух- и трехступенчатые. После каждого процесса однократной конденсации осуществляется сепарация образовавшейся двухфазной смеси с выводом жидкой фазы.

По виду источников холода схемы НТК подразделяют на схемы: с внешним холодильным циклом; с внутренним холодильным циклом; с комбинированным холодильным циклом. Для получения глубокого холода используют каскадные холодильные циклы.

На рис. 33 показана принципиальная технологическая схема установки трехступенчатой НТК с внешним холодильным циклом для разделения природного газа на сухой газ и ШФЛУ. Сырьевой газ разделяется на два потока и охлаждается в рекуперативных теплообменниках *1*, *2* обратным потоком сухого газа, отводимого с третьей ступени сепарации и с верха деэтанизатора, и объединенным потоком сконденсировавшихся углеводородов с трех ступеней сепарации. Затем сырьевой поток охлаждается в пропановом испарителе *3* и поступает на первую ступень сепарации. Газовая фаза снова охлаждается в холодильнике до образования двухфазной системы и поступает на вторую ступень сепарации, после чего следует еще одна ступень конденсации и сепарации. Жидкая фаза из всех трех сепараторов *4*, *5*, *6* объединяется и поступает на питание в

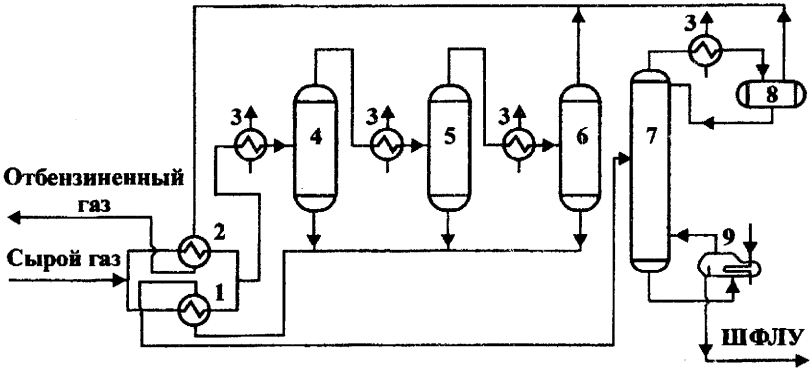


Рис. 33. Принципиальная схема установки трехступенчатой низкотемпературной конденсации газа:
1, 2 – теплообменники; *3* – пропановые испарители; *4, 5, 6* – сепараторы; *7* – ректификационная колонна; *8*– рефлюксная емкость; *9* – ребойлер

деэтанизатор, работающий по полной схеме ректификации. С верха деэтанизатора отводится сухой газ, который объединяется с газовой фазой с третьей ступени сепарации и направляется в магистральный трубопровод. С низа деэтанизатора выводится ШФЛУ.

Блок деэтанизации является необходимым элементом установок НТК, так как повышенное содержание пропана в сухом газе приводит к потере товарной продукции, а повышенное содержание этана в нижнем продукте – к производству некондиционного пропана или пропан-бутановой фракции.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АБСОРБЦИЯ

На начальных этапах развития процессов низкотемпературной абсорбции этот процесс отличался от традиционных процессов абсорбции только низкими температурами. По мере эксплуатации установок НТА был разработан ряд технических решений по совершенствованию технологического и конструктивного оформления основных узлов схемы НТА, реализация которых позволила значительно повысить технико-экономические показатели процесса низкотемпературной абсорбции.

Технологические схемы НТА состоят из:

блока предварительного отбензинивания исходного газа, представляющего собой блок низкотемпературной конденсации;

блока НТА, где происходит доизвлечение углеводородов из газа, прошедшего блок НТК.

Схема НТА может быть использована для извлечения этана и более тяжелых углеводородов из газов различного состава.

По сравнению с процессами НТК и НТР процесс НТА характеризуется более низкой степенью извлечения этана при достаточно высокой степени извлечения пропана, но позволяет проводить процесс при значительно более низких температурах (около минус 30 °С).

На эффективность процесса НТА оказывают влияние следующие факторы: температура и давление процесса; состав исходного сырья и требуемое качество продуктов; число теоретических тарелок в абсорбционных и ректификационных колоннах; природа и физико-химические свойства используемого абсорбента и др.

Опыт эксплуатации НТА показал, что применение пропанового холодильного цикла с изотермой испарения пропана от минус 30 до минус 40 °С позволяет при соответствующем рас-

ходе абсорбента обеспечить извлечение 40 – 50 % этана, до 95 % пропана и 100 % газового бензина.

Давление в абсорбционных аппаратах на отечественных установках НТА по разделению природных газов поддерживается до 5,5 МПа, при переработке нефтяных газов – до 4 МПа. Повышение давления в абсорбере приводит к увеличению извлечения легких компонентов газа, в результате чего возрастает нагрузка на верхнюю часть абсорбционно-отпарной колонны (АОК) и увеличиваются потери пропана и более тяжелых углеводородов сухим газом АОК.

Понижение температуры абсорбции приводит к повышению степени конденсации всех углеводородов, но скорость увеличения степени конденсации для тяжелых компонентов газа выше, чем для легких. Поэтому при низких температурах, варьируя остальные показатели процесса, можно достигать большей четкости разделения компонентов газа.

Снижение температуры и повышение давления в абсорбционных аппаратах установок НТА позволяют использовать низкомолекулярные абсорбенты (молекулярная масса 80–120) и обеспечить реализацию процесса при более низком удельном расходе абсорбента.

Поскольку процесс абсорбции экзотермичен, на установках НТА имеет место проблема теплосъема по высоте абсорбера. Наибольший экзотермический эффект наблюдается в верхней и нижней частях абсорбера, так как наверху поглощается основная масса метана и этана, а внизу – бутана и более тяжелых углеводородов. Тепло абсорбции нежелательных компонентов (метана и этана) больше, чем целевых компонентов (пропана и выше), поэтому извлечение метана и этана приводит к повышению средней температуры абсорбции и снижению эффективности процесса разделения газов.

Для нормализации теплового режима и повышения эффективности процесса разработаны различные технологические и конструктивные решения: съем тепла по высоте абсорбера за счет промежуточного охлаждения насыщенного абсорбента в теплообменниках, расположенных около абсорбера; охлаждение насыщенного абсорбента в теплообменниках, расположенных внутри абсорбера; насыщение регенерированного абсорбента легкими углеводородами за пределами абсорбера со съемом тепла абсорбции перед подачей абсорбента в абсорбер.

В последние годы при проектировании установок НТА стали отказываться от схем с промежуточным охлаждением насыщенного абсорбента, так как в таком варианте схемы достигаются низкие коэффициенты теплопередачи и требуется боль-

шая поверхность теплообмена. Более перспективной представляется схема НТА с предварительным насыщением регенерированного абсорбента легкими углеводородами (метаном и этаном) за пределами абсорбера, что значительно снижает растворимость этих компонентов в процессе абсорбции и одновременно обеспечивает съем тепла абсорбции.

Опыт эксплуатации установок НТА показывает, что можно уменьшить выделение тепла не только вверху колонны, но и внизу абсорбера, что позволит повысить степень извлечения целевых компонентов. Для этого необходимо производить отбензинивание газа за пределами абсорбера либо насыщенным абсорбентом, стекающим с нижних тарелок абсорбера, либо методом НТК. На установках НТА для повышения эффективности процесса используют либо одновременно узел предварительного насыщения абсорбента и узел предварительного отбензинивания сырого газа, либо один из этих способов.

Таким образом, определились следующие основные направления совершенствования процесса НТА:

снижение температуры потоков, поступающих в абсорбер;

повышение давления в блоке низкотемпературной конденсации (охлаждения) и абсорбции газа;

насыщение регенерированного абсорбента этаном и (или) метаном за счет смешения абсорбента с сухим газом абсорбера и (или) АОК;

использование низкомолекулярных абсорбентов;

осуществление процессов абсорбции и десорбции с регулируемым по высоте аппарата теплосъемом и т.д.;

предварительное отбензинивание сырого газа за пределами абсорбера.

Особенности процесса низкотемпературной масляной абсорбции для извлечения пропан-бутановой фракции и меркаптанов с использованием в качестве абсорбента углеводородной фракции 150 – 200 °С и технологическая схема установки подробно рассмотрены в гл. 2 на примере установки, действующей на третьей очереди Оренбургского ГПЗ.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РЕКТИФИКАЦИЯ

Низкотемпературная ректификация – это процесс разделения газовых смесей при низких температурах.

Процесс низкотемпературной ректификации термодинамически более выгоден, чем процесс абсорбции [18]. Схема НТР эффективнее схемы НТА и аппаратурное оформление проще.

Принципиальное отличие схемы НТР от НТК состоит в том, что сырье, поступающее на установку после охлаждения, без предварительной сепарации подается в ректификационную колонну.

В промышленности этот метод используют в следующих процессах:

для разделения природных и нефтяных газов;

для получения гелия, водорода, дейтерия, окиси углерода;

для разделения воздуха с целью получения кислорода, азота и инертных газов (неона, криптона, ксенона, аргона);

для очистки некоторых газов.

Как правило, низкотемпературная ректификация позволяет провести разделение с меньшей затратой работы, чем при других способах, и получить достаточно чистые продукты.

В технологической схеме процессу низкотемпературной ректификации предшествует низкотемпературная конденсация без отделения газовой фазы с подачей сырья в ректификационную колонну в двухфазном состоянии.

Перевод газов в жидкость осуществляется при охлаждении их до температур ниже температуры кипения. Ниже приведены температуры (°С) фазового перехода газ – жидкость для некоторых технологических газов при нормальном давлении (0,1 МПа).

Водород	252,8
Кислород	188
Гелий	269
Неон	246,1
Аргон	185,9
Двуокись серы	10
Сероводород	60,3
Азот	195,8
Двуокись углерода	78,5

В колоннах, работающих при повышенных температурах, допускаются значительно большие разности температур, так как потери от необратимости теплообмена при одинаковых тепловых нагрузках на каждый градус разности температур при низких температурах во много раз больше, чем при высоких.

Конструктивное оформление установок низкотемпературной ректификации имеет ряд особенностей:

в схемах низкотемпературной ректификации используются внешние или внутренние холодильные циклы;

для подвода тепла в куб колонны используются кипятильники, расположенные непосредственно под колонной, в которых теплоносителем служит подаваемое на разделение сырье, либо ребойлеры, в змеевик которых подается сырьевой поток,

а тепло в колонну поступает с паровой фазой, выделенной в ребойлере из кубового продукта колонны;

ректификационная колонна может не иметь холодильника-конденсатора для верхнего продукта и работать как колонна исчерпывания, например на установках разделения воздуха, когда практически невозможно подобрать охлаждающий агент для конденсации паров такого низкокипящего компонента, как азот.

В зависимости от принципиальной схемы установки низкотемпературной ректификации ректификационные колонны подразделяют на ректификационно-отпарные (рис. 34, *а*, *б*) и конденсационно-отпарные (рис. 35).

В ректификационно-отпарных колоннах газовый поток охлаждается последовательно в теплообменнике обратным потоком сухого газа и в холодильнике, в результате чего он переходит в двухфазное состояние (частично конденсируется) и без предварительной сепарации подается в среднюю часть колонны. Верхний продукт колонны проходит через конденсатор-холодильник и поступает в рефлюксную емкость, где отделяется газовая фаза, а сконденсировавшиеся углеводороды возвращаются в качестве орошения в верх колонны.

Для охлаждения сырьевого газового потока в схему может быть включен либо холодильник с внешним хладагентом – пропаном, этаном и т.д. (см. рис. 34, *а*), либо дроссели и турбодетандеры (см. рис. 34, *б*) для получения холода за счет расширения технологических потоков. Во втором случае газо-

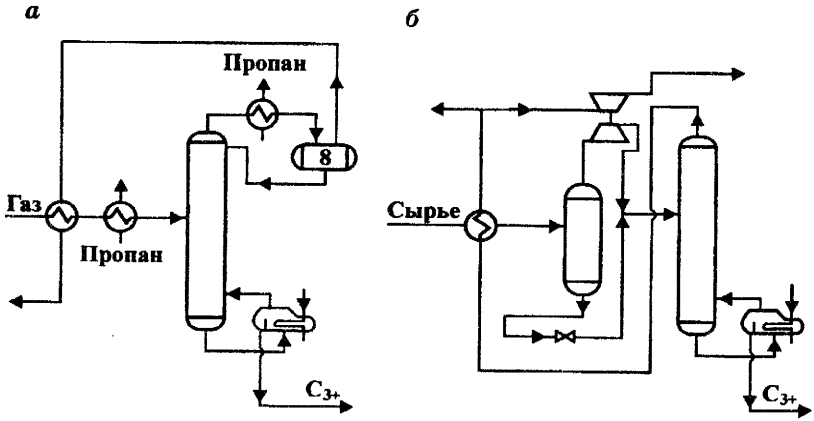


Рис. 34. Схема НРТ с внешним холодильным циклом (*а*) и турбодетандером (*б*)

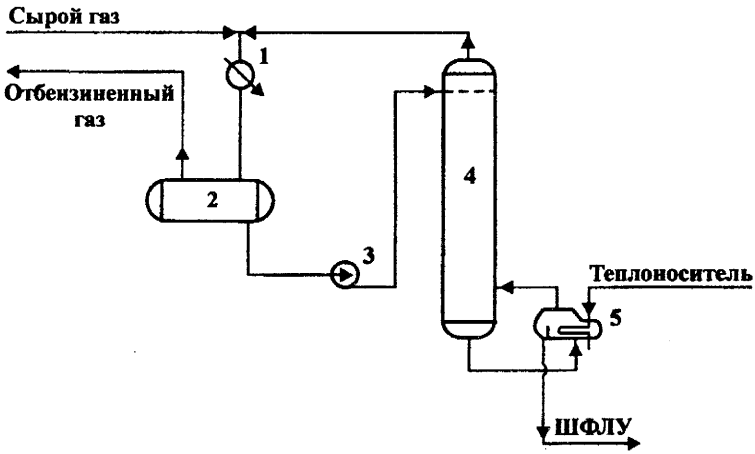


Рис. 35. Схема конденсационно-отпарной колонны установки НТР:
1 – холодильник-конденсатор; *2* – сепаратор; *3* – насос; *4* – ректификационная колонна; *5* – ребойлер

вый поток после охлаждения с частичной конденсацией обратным потоком сухого газа в теплообменнике поступает в сепаратор на разделение. Газовая фаза из сепаратора поступает в туродетандер, где за счет расширения охлаждается, а жидкая фаза проходит через дроссель. Перепад давления в турбодетандере и дросселе должен быть одинаковым. Затем газовая и жидкая фазы объединяются и поступают в середину колонны в качестве питания.

При использовании схемы ректификации с внешним холодильным циклом (см. рис. 34, *а*) требуется меньший расход энергии, но выше капитальные затраты. По второму варианту (см. рис. 34, *б*) требуется больший расход энергии при эксплуатации, но ниже капитальные затраты. Схему с дросселированием и детандированием технологических потоков целесообразно использовать в тех случаях, когда имеется свободный перепад давления между сырьевым и сухим газом и нет необходимости дожимать газ перед подачей его в магистральный трубопровод.

В схемах разделения углеводородного газа с использованием конденсационно-отпарных колонн (см. рис. 35) сырой газ охлаждается последовательно обратным потоком сухого газа (или смешивается с ним), доохлаждается в холодильниках с внешним хладагентом и поступает на разделение в сепаратор, откуда отбензиненный газ выводится с установки, а сконденси-

ровавшиеся углеводороды поступают на верхнюю тарелку колонны. В этом случае снижается нагрузка на колонну за счет отделения основного количества сухого газа в сепараторе и, следовательно, можно использовать менее дорогое оборудование с меньшей производительностью. Но предыдущая схема (с ректификационно-отпарной колонной) позволяет повысить четкость разделения за счет присутствия больших количеств низкокипящих компонентов, которые повышают парциальное давление извлекаемых компонентов в жидкой фазе и тем самым ускоряют процессы массообмена.

Термодинамически более выгодна схема отбензинивания природного газа методом низкотемпературной ректификации с вводом сырья двумя потоками. Эта схема позволяет снизить энергозатраты примерно на 10 % и осуществлять процесс при более высоких температурах.

В схемах с двухпоточной подачей сырья (рис. 36) одна часть сырья (60 %) поступает без охлаждения в среднюю часть колонны, а вторая часть (40 %) охлаждается в рекуперативном теплообменнике обратным потоком сухого газа, отводимым с верха ректификационной колонны. На входе в теплообменник в поток сырого газ впрыскивают гликоль для предотвращения гидратообразования. После теплообменника охлажденный сырьевой поток смешивается с верхним продуктом ректификационной колонны, дополнительно охлаждается в пропановом испарителе до температуры минус 26 °С и, частично сконденсировавшись, поступает на разделение в трехфазный сепаратор. В нижней части сепаратора собирается гликоль и углеводородный конденсат. Гликоль за счет разности плотностей собирается в сборнике гликоля и направляется на регене-

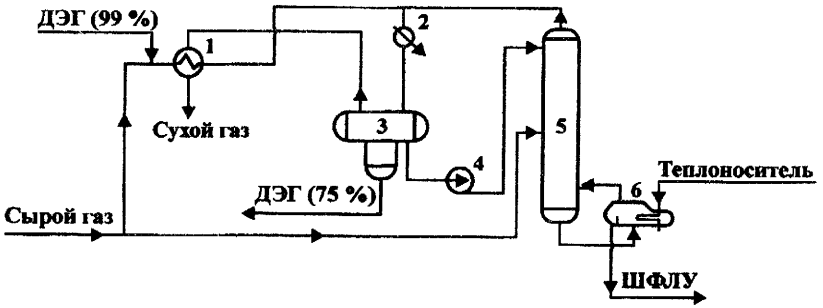


Рис. 36. Схема НТР с двухпоточным вводом сырья:
1 – теплообменник; *2* – пропановыйй испаритель; *3* – трехфазный сепаратор; *4* – насос; *5* – ректификационная колонна; *6* – испаритель-подогреватель

рацию. Сухой газ после охлаждения сырьевого потока в рекуперативном теплообменнике направляется в магистральный трубопровод, а углеводородный конденсат из трехфазного сепаратора – на верх ректификационной колонны. Подвод тепла в куб колонны осуществляется путем подачи паров из ребойлера, где в качестве теплоносителя при работе колонны в области низких температур может использоваться непосредственно сырьевой поток.

Для процессов ректификации природного газа с выделением этановой и метановой фракций используется более глубокое охлаждение с дросселированием и детандированием технологических потоков.

Еще более глубокое охлаждение используется на воздухоразделительных установках (ВРУ) для получения азота и кислорода из воздуха.

Установки низкотемпературной ректификации для разделения жидкого воздуха

Разделение воздуха методом глубокого охлаждения можно осуществлять на установках одно- (рис. 37) или двукратной (рис. 38) ректификации.

Установка однократной ректификации для разделения жидкого воздуха

На установке однократной ректификации (см. рис. 37) подлежащий разделению воздух сжимается в компрессоре до 0,4–0,5 МПа, очищается от пыли, двуокиси углерода и водяных паров и подается в теплообменник *1*, где охлаждается продуктами ректификации – кислородом и азотом. В змеевиковом кипятильнике *2* поступающий воздух частично конденсируется, отдавая тепло жидкому кислороду, кипящему снаружи змеевика. Пройдя дроссельный вентиль *3*, где давление падает примерно до 0,13 МПа, частично сконденсированный воздух дополнительно охлаждается, и на верхнюю тарелку ректификационной колонны *4* поступает практически смесь жидкого и парообразного воздуха. В процессе ректификации высококипящий компонент (кислород) конденсируется и собирается в кипятильнике *2*. Низкокипящий компонент (азот) с примесью 7–10 % кислорода в парообразном состоянии выводится через верх ректификационной колонны. Таким образом, однократная ректификация позволяет получить чистый кислород и технический азот.

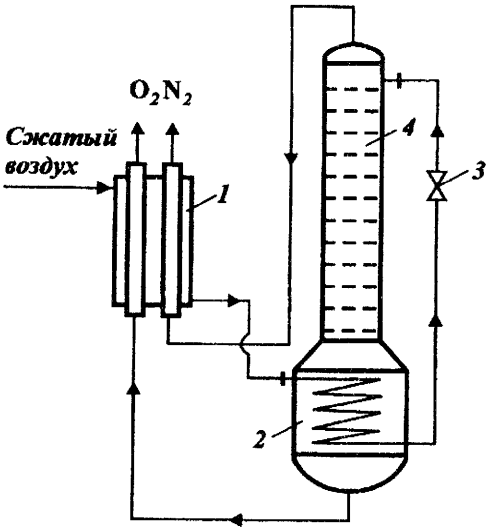


Рис. 37. Установка однократной ректификации для разделения жидкого воздуха:
1 – теплообменник; *2* – кипятильник; *3* – дроссельный вентиль; *4* – ректификационная колонна

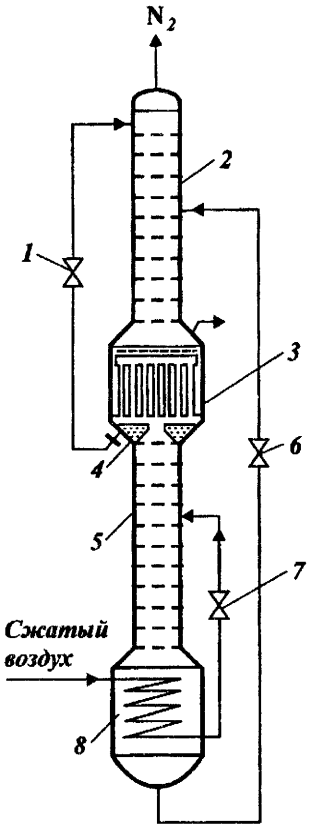


Рис. 38. Установка двукратной ректификации:
1, 6, 7 – дроссельные вентили; *2, 5* – верхняя и нижняя ректификационные колонны; *3* – дефлегматор; *4* – карман; *8* – кипятильник нижней колонны

Как видно из схемы, ректификационная колонна *4* не имеет дефлегматора и работает как колонна исчерпывания. Это объясняется тем, что практически невозможно подобрать охлаждающий агент для конденсации паров столь низкокипящего компонента, как азот. Кроме того, в качестве исходной смеси и флегмы в колонну поступает воздух с очень низкой температурой, что устраняет потребность в дефлегматоре.

Основной недостаток однократной ректификации – довольно большие потери кислорода с азотом.

Установка двукратной ректификации (см. рис. 38) позволяет достигать более четкого разделения компонентов воздуха.

В этом случае ректификационная колонна представляет собой композицию двух колонн, расположенных непосредственно одна над другой. Нижняя колонна *5* служит для предварительного обогащения воздуха и работает под высоким давлением, большим, чем давление в основной верхней колонне. Колонна *5* имеет дефлегматор, охлаждаемый жидким кислородом, стекающим из колонны *2*. Дефлегматор колонны *5* является одновременно кипятильником колонны *2*.

Воздух, предварительно очищенный и охлажденный, под давлением порядка 0,7 МПа подается в змеевик кипятильника колонны *5*, где в результате теплообмена он конденсируется. Сжиженный воздух дополнительно охлаждается, проходя через дроссельный вентиль *7*, и поступает на питающую тарелку колонны *5*. В колонне поддерживается давление в пределах 0,6 МПа. В ходе ректификации в кипятильнике *8* собирается жидкость, содержащая около 40 – 60 % кислорода, как высококипящего компонента. Вследствие теплообмена с воздухом, проходящим по змеевику, часть кубовой жидкости испаряется, и пары, поднимаясь вверх по колонне, контактируют со стекающей жидкостью. Происходит обогащение паровой фазы азотом, массовая доля которого на входе в трубное пространство теплообменника составляет 94 – 96 %. В результате теплообмена с жидким кислородом, стекающим из колонны *2* в межтрубное пространство теплообменника, азот полностью конденсируется, отдавая тепло кипящему кислороду. Этот теплообмен становится возможен вследствие разности давлений в колоннах (Δp = 0,45 МПа), а следовательно, температура кипения азота в трубах дефлегматора колонны *5* выше температуры кипения кислорода в кипятильнике колонны *2*.

Абсолютное давление в верхней колонне поддерживается в пределах 0,14 – 0,16 МПа, что соответствует температуре кипения кислорода 366 °С. В нижней колонне при абсолютном давлении 0,59 МПа температура кипения азота составляет 371 °С. Таким образом, разность температур конденсирующегося азота и кипящего кислорода, необходимая для работы конденсатора, составляет около 5 °С.

Окись углерода	−191,5
Метан	−161,6
Этан	−88,6
Пропан	−42,1
Изобутан	−11,7
н-Бутан	−0,5
Изопентан	27,9
н-Пентан	36,1

Если охлаждению подвергается не индивидуальное вещество, а смесь газов, то температуры фазового перехода компонентов смеси будут отличаться от приведенных выше, так как будет иметь место взаимное влияние компонентов. После перехода системы в двухфазное состояние в жидкой фазе способны растворяться компоненты, температура кипения которых существенно ниже температуры смеси. И причем количество растворенных газовых компонентов будет тем больше, чем выше доля компонентов жидкой фазы. Рост давления повышает температуры кипения компонентов, но понижает их относительную летучесть, а следовательно, снижает четкость ректификации.

Иногда для разделения газовой смеси, в частности разделения углеводородных газов, целесообразно использовать высокотемпературную ректификацию. В этом случае, как правило, имеет место распределение граничного компонента между газовой и жидкой фазами, и при организации процесса с целью получения чистого компонента степень извлечения его составляет только 50–60 %.

Сравнительная характеристика высокотемпературной и низкотемпературной ректификации

1. При ректификации смесей, кипящих при температурах выше температуры окружающей среды, тепло для подогрева испарителя колонны подводится извне специальным теплоносителем, например водяным паром.

При низкотемпературной ректификации для поддержания в системе низкой температуры затрачивается работа, и приток тепла извне вызывает резкое увеличение энергозатрат. Поэтому подогрев испарителя в этом процессе осуществляется за счет энергии разделяемой смеси или продуктов разделения.

2. В высокотемпературных ректификационных установках охлаждение в конденсаторе-холодильнике и образование флегмы в колонне происходят за счет непосредственного теплообмена с окружающей средой (воздухом) или охлаждающей водой.

В процессе низкотемпературной ректификации тепло конденсации должно отводиться внешним хладагентом (например, сжиженные пропан, этан, азот и т.п.), на получение которого необходимо затратить работу в холодильной установке.

3. Процесс низкотемпературной ректификации неизбежно сочетается с процессом сжижения газа, так как постоянно имеет место теплоприток извне, в результате которого испаряется часть жидкости. Энергия, расходуемая на сжижение газа, должна обеспечить не только восполнение потерь жидкости, но и охлаждение установки и заполнение колонны необходимым количеством жидкости в пусковой период.

4. В процессах низкотемпературной ректификации разности температур жидкости и пара как в самой колонне, так и в конденсаторе и испарителе должны быть очень малыми, не больше 3 – 5 °С.

Из кипятильника нижней колонны обогащенная кислородом жидкость дросселируется до давления 0,147 МПа и вводится на питающую тарелку верхней колонны. Конденсат дефлегматора, содержащий 98 % азота, разделяется на два почти равных потока, один из которых поступает на орошение колонны *5* для более полной очистки кислорода от азота, а другой, собирающийся в кармане *4*, через дроссельный вентиль *1* подается в виде флегмы на орошение колонны *2*. Продукты ректификации в двухколонных аппаратах выводятся с верха и с низа колонны *2*. Дистиллят представляет собой азот с массовой долей 99,8 – 99,9 %, а из куба выводится жидкий 99,3 %-ный кислород.

Редкие газы, содержащиеся в воздухе и присутствующие в продуктах ректификации, могут быть разделены и выделены также методом низкотемпературной ректификации.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ АДСОРБЦИЯ

Низкотемпературная адсорбция осуществляется в аппаратах со стационарным слоем адсорбента. Главное достоинство процессов низкотемпературной адсорбции заключается в возможности извлекать компоненты, доля которых в газовом сырье очень мала, т.е. в способности извлекать компоненты, имеющие низкое парциальное давление. Это важно в тех случаях, когда требуется получить продукты высокой степени чистоты. Но процесс адсорбции почти всегда сопровождается выделением тепла. В случае физической адсорбции количество тепла адсорбции составляет 10 – 100 кДж/моль, т.е. соизмерима с

количеством тепла конденсации поглощаемого компонента. Ниже приведены значения количества тепла адсорбции (кДж/моль) некоторых газов.

Азот	12–16
Кислород	15,5
Водород	6,3
Окись углерода	14,2
Двуокись углерода	30,5
Аргон	15,0
Гелий	0,58
Вода	42–48
Метан	23,0

Так как при выделении тепла адсорбции кинетическая энергия молекул увеличивается, то, как следствие, происходит затухание процесса адсорбции. Адсорбция компонентов, имеющих очень низкие парциальные давления, возможна только в области низких температур. Поэтому одним из важным факторов, влияющих на эффективность процесса низкотемпературной адсорбции, является организация теплосъема в адсорбционных аппаратах.

Процессы НТ-адсорбции используются в процессах газопереработки в основном для очистки инертных газов (гелий, неон, аргон и др.) от микропримесей кислорода и азота или для очистки воздуха от CO_2. Для обеспечения хорошего теплосъема применяются адсорберы кольцевого типа или в виде кожухотрубчатого теплообменника.

Адсорберы кольцевого типа представляют собой вертикальные аппараты, внутри которых располагается кольцевой адсорбер типа "труба в трубе", где пространство между трубами заполнено адсорбентом. Адсорбционный аппарат на внешней поверхности имеет штуцера для ввода и вывода хладагента, который циркулирует по периферии и внутри кольцевого пространства.

Адсорберы в виде кожухотрубчатого теплообменника еще более эффективны в организации съема тепла адсорбции. В этих адсорберах, представляющих собой пучок труб малого диаметра, трубное пространство заполнено твердым поглотителем – адсорбентом, а по межтрубному пространству циркулирует хладагент. Чередование стадий адсорбции и десорбции сопровождается значительным перепадом температур, а такие конструкции позволяют быстро охлаждать и нагревать значительное количество адсорбента и исключить температурный градиент по сечению адсорбера.

Вследствие высоких эксплуатационных затрат процессы низкотемпературной адсорбции используются в процессах переработки газа ограниченно.

Глава 7

ПРОИЗВОДСТВО СЖИЖЕННЫХ ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Сжиженные газы нашли широкое применение благодаря экономичности их транспортировки при отсутствии трубопроводов в труднодоступные районы и вследствие удобства их хранения. В последние годы увеличение объема производства сжиженных газов в значительной мере определяется все возрастающим использованием их в качестве моторных топлив для двигателей внутреннего сгорания. В жидком состоянии газ занимает объем, примерно в 250 раз меньший, чем в газообразном.

Понятие сжиженные газы первоначально применяли только к более тяжелым компонентам газов, т.е. пропану и бутанам, которые получали при разделении газов газоконденсатных месторождений. Эти газы отличаются тем, что способны сжижаться при невысоких давлениях и нормальных температурах.

Из природного и попутного нефтяного газов сжиженные газы извлекают различными способами: низкотемпературной конденсацией, адсорбцией и ректификацией. Получаемая широкая фракция легких углеводородов состоит преимущественно из пропана и бутанов, которые потом отделяются от более легких и тяжелых углеводородов фракционированием. При высоком содержании пропан-бутановой фракции в газах, направляемых на сжижение, часто используют метод компримирования.

Компрессионный метод основан на сжатии газа компрессорами и охлаждении его в холодильнике. При сжатии газов [32] парциальное давление извлекаемых компонентов доводится до давления насыщенных паров этих компонентов. При этом они переходят из паровой фазы в жидкую. Оптимальное давление компримирования определяется многими факторами, в том числе составом исходного газа. Так, при 20 °С бутан сжижается при давлении 0,103 МПа, а пропан – 0,716 МПа. Газ сжимают с помощью двух- или трехступенчатого компрессора.

На рис. 39 приведена принципиальная схема трехступенчатой компрессионной установки для получения газового бензина. Исходный газ через пылеуловитель *1* и защитную сетку *2* подается в первую ступень компрессора *3*. Сжатый газ охлаждается в холодильнике *6* и поступает в газосепаратор, откуда направляется на вторую ступень компрессии *4* и т.д. Таким

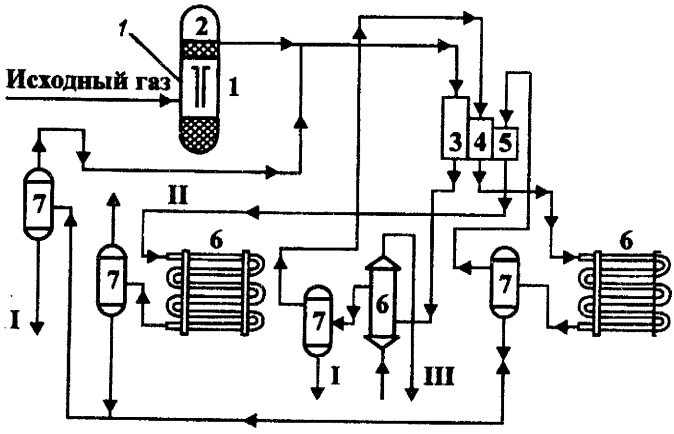


Рис. 39. Принципиальная схема компрессионной установки:
I – газовый бензин; II – газ на фракционировании; III – вода; *1* – пылеуловитель; *2* – сетка; *3, 4, 5* – первая, вторая и третья ступени компрессора; *6* – холодильники; *7* – сепараторы

образом, газ трижды сжимается, охлаждается, отделяется от жидкой фазы.

Позднее сжижению начали подвергать и другие, более легкие компоненты, включая метан или его смеси. Поэтому возникла необходимость конкретизировать термин "сжиженные газы", включая в название компоненты, например "сжиженный пропан", "сжиженный метан", "сжиженный природный газ" и т.д. Сжиженный природный газ (СПГ) может содержать в своем составе компоненты от метана до бутана включительно, а иногда даже некоторое количество пентанов, но присутствие более тяжелых компонентов, а также сероводорода и CO_2 может вызывать серьезные проблемы в процессе сжижения, так как углеводороды C_3 и выше способны затвердевать при температуре минус 160 °С. Поэтому обычно перед сжижением газ очищают от кислых компонентов и отбензинивают. Еще одной причиной увеличения производства сжиженных газов явилось развитие процесса извлечения гелия из природного газа, основанного на переводе всех компонентов природного газа, за исключением гелия, в жидкость. При производстве сжиженного природного газа используются циклы глубокого охлаждения. Способы получения глубокого холода были рассмотрены в гл. 6.

На выбор холодильного цикла и технологической схемы сжижения природного газа оказывают влияние следующие факторы: состав и давление сжижаемого газа; требуемая про-

изводительность установки; требования к составу, температуре и давлению получаемого сжиженного природного газа.

Температура сжижения чистого метана при атмосферном давлении составляет минус 161,5 °С. Однако на реальную температуру сжижения природного газа будут оказывать влияние присутствие и количество других компонентов смеси. Так, присутствие азота в природном газе понижает температуру сжижения и, следовательно, приводит к увеличению энергетических затрат на сжижение. Присутствие углеводородов тяжелее метана, наоборот, приводит к повышению температуры сжижения, но количество углеводородов C_3 и выше должно ограничиваться, чтобы избежать закупоривания аппаратуры при низких температурах.

Если газ, направляемый на сжижение, имеет свободный перепад давления, то наиболее целесообразно использование дроссельных и детандерных циклов охлаждения, позволяющих достигать температур сжижения.

Если газ поступает на сжижение при относительно невысоком давлении и нет возможности его охлаждения путем детандирования или, тем более, дросселирования, то целесообразнее использование каскадных трех- или однопоточных холодильных циклов. На практике каскадные холодильные циклы из-за их относительно высокой стоимости и более сложного управления используются, главным образом, на установках высокой производительности (более 1 млн. $м^3$/сут по сжиженному газу). Схемы трех- и однопоточного каскадных холодильных циклов рассмотрены в разделе в гл. 6 (см. рис. 29, 30).

В последние годы наметилась явная тенденция увеличения доли получаемых сжиженных газов, используемых в качестве моторных топлив. Причем в производство моторных топлив начали вовлекать не только пропан, пропан-бутановую фракцию и бутан, но и более легкие углеводороды, например сжиженный природный газ, который получают с использованием каскадных холодильных циклов, дросселей и турбодетандеров.

Широкому распространению газового моторного топлива способствует целый ряд его достоинств: высокие октановые числа (100–105 по моторному методу, 110–115 по исследовательскому методу); меньший, чем у бензина и дизельного топлива, выброс вредных веществ с отработавшими газами. Последнее обстоятельство позволяет во многих странах, например в Японии, рассматривать переход на газовое сырье в качестве радикальной меры снижения вредных выбросов автомобилей и оздоровления воздушного бассейна больших городов [14]. Более того, их использование объективно экономит нефтяные

ресурсы, а получение не требует глубокой химической переработки сырья и связано только с физическими методами подготовки его к применению. Для использования газового моторного топлива легко могут быть приспособлены, с реальным увеличением моторесурса в процессе эксплуатации, обычные бензиновые и дизельные двигатели. При этом газовое моторное топливо используется в виде сжиженного газа или компримированного (сжатого) газа.

Сжиженный газ, например, пропан-бутановую фракцию (см. рис. 39), заправляют в специальные топливные баллоны. Для сохранения жидкого состояния при температурах более высоких, чем комнатная (до 45–50 °С), пропан-бутановая смесь находится в топливном баллоне под давлением 1,6 МПа. Пропан-бутановые смеси характеризуются высоким коэффициентом объемного расширения: при увеличении температуры на 10 °С давление в газовом баллоне повышается на 30–35 %. Во избежание разрушения при повышении температуры в топливных баллонах предусматривается газовая подушка с минимальным объемом не менее 10 % всего объема [10].

По отношению к бензину пропан и бутан имеют более высокую массовую теплоту сгорания и характеризуются высокой детонационной стойкостью. Они являются хорошим топливом для двигателей внутреннего сгорания с принудительным (искровым) воспламенением [14]. Все это приводит к улучшению эксплуатационных свойств автомобиля по целому ряду показателей (табл. 11).

Сжиженный газ выпускается для зимней эксплуатации (≥ 75 % пропана и ≤ 20 % бутана) и для летней (34 % пропана

Таблица 11

Физико-химические свойства основных компонентов газовых топлив

Показатель	Пропан	Бутан	Этан	Пропилен	Метан
Плотность, кг/м^3:					
газа	1,88	2,46	1,27	1,45	0,72
жидкости	509	582	446	522	415
Температура кипения, °С	−42,2	−0,5	−88,6	−47,9	−162
Теплота сгорания (жидкость):					
Дж · 10^6/кг	45,9	45,4	47,2	45,6	49,8
Дж · 10^6/л	23,4	26,4	21	23,8	35,8 (газ)
Теплота сгорания стехиометрической смеси, Дж · 10^6/м^3	3,46	3,5	3,39	2,65	3,4
Температура воспламенения, °С	510	480	580	470	700
Стехиометрический коэффициент, м^3/м^3	23,9	30,9	16,7	23,9	9,5

и 60 % бутана). Для обнаружения утечек из топливной системы в сжиженный газ добавляют одорант – этилмеркаптан в количестве 0,2–0,3 г на 1000 м^3 газа. Автомобили заполняются сжиженным газом на стационарных специализированных автозаправочных станциях с помощью центробежных насосов с одновременным созданием в емкостях избыточного давления 0,1 – 0,2 МПа.

Компримированный (сжатый) газ

Сжатый газ используют в качестве моторного топлива, когда имеет место дефицит пропан-бутановой фракции и в производство моторных топлив вовлекаются более легкие углеводороды.

Природные газы большинства месторождений, прошедшие подготовку на промыслах, содержат до 98 % метана. Теплота сгорания метана выше, чем бензина (табл. 12), октановое число – 110 по моторному методу. Однако моторные свойства природного газа, в частности теплота сгорания, зависят от состава газа, а следовательно, отличаются для каждого конкретного месторождения. В частности, теплота сгорания природных газов отдельных месторождений может составлять 47 МДж/м^3, а в среднем 33 – 36 МДж/м^3.

Компримированный (сжатый) природный газ, как вид топлива, начал применяться с начала 80-х годов с очевидной тенденцией к увеличению количества переводимых на него транспортных средств. Хранят компримированный природный газ на борту автомобиля в специальных стальных баллонах под давлением около 20 МПа (для транспортных средств с небольшим суточным пробегом и стабильными короткими маршрутами давление может быть более низким). Для обеспечения автомобилей компримированным природным газом требуются специальные автогазонаполнительные компрессорные станции.

На автогазонаполнительных компрессорных станциях природный газ, поступающий из газопровода, очищается от капель жидкости и механических частиц в сепараторе и фильтре, затем измеряется его расход и газ подается на прием компрессорных установок [33]. Сжатый до 25 МПа газ направляется на установку осушки, далее в аккумуляторные емкости, а из них через запорную и регулировочную аппаратуру к газозаправочным колонкам.

Сжижение природного газа по сравнению со сжатием позволяет уменьшить массу системы хранения в три-четыре раза и объем в 1,5–3 раза. Однако из-за низкой температуры кипе-

Таблица 12

Физико-химические и эксплуатационные свойства газовых топлив в сравнении с традиционными нефтяными топливами

Показатель	Бензины	Дизельные топлива	Сжиженный нефтяной газ	Природный газ газообразный	Природный газ жидкий
Плотность, кг/м^3	710–760	820–870	542	0,71	420
Температура, °С:					
кипения	35–195	180–360	–42	–162	
застывания	–60÷80	–10÷60	–187	–182	
Давление насыщенных паров при 38 °С, кПа	65–92	0,3 – 0,35	160	–	
Теплота испарения, кДж/кг	289–306	210–250	412	511	
Стехиометрический коэффициент, кг/кг	14,5–15,0	14,1–14,3	15,2	16,80 – 17,4	
Температура горения, К	2336	2289	2149	2065	
Энергоемкость, МДж/кг	44,0	43,4–43,5	46,0	48,9–50,2	
Теплота сгорания стехиометрической смеси:					
кДж/м^3	2782–2811	2715–2790	2840	2740–2749	
кДж/кг	3524–3553	3405–3418	3520	3121–3126	
Границы устойчивой работы двигателя по α	0,7–1,1	0,9–5,0	0,7–1,2	0,7–1,3	
Октановое число:					
моторный метод	66–85		90–94	100–105	
исследовательский метод	75–95		93–113	110–115	
Цетановое число	8–14	45–55	18–22	–	
Условия хранения	Нормальные		1,6 МПа	20–40 МПа	–165 °С

ния метана (основного компонента природного газа) топливо необходимо хранить в криогенных емкостях с высокоэффективной тепловой изоляцией. Обычно это емкость с двойными стенками, пространство между которыми вакуумируется, а в ряде случаев заполняется теплоизоляционным материалом. Эксплуатация автомобиля на сжиженном природном газе связана с потерями последнего на испарение при заправке и хранении и достаточна сложна технически.

При использовании природного газа в качестве моторного топлива отмечаются его плохие пусковые свойства: предельное значение температуры холодного пуска двигателя на природном газе на 3–8 % выше, чем на пропан-бутановом топливе. Трудность пуска объясняется, в частности, высокой температурой воспламенения метана, а также тем, что в процессе воспламенения (после нескольких вспышек) на свечах осаждается вода.

Важным достоинством газовых топлив в сравнении с неф-

тяными являются лучшие экологические характеристики и, прежде всего, уменьшение выбросов вредных веществ в атмосферу с отработавшими газами двигателя. В равной степени это относится к оксиду углерода CO, оксидам азота NO_x, суммарным углеводородам C_xH_y и в случае применения этилированного бензина – соединениям свинца. Применение газовых топлив с высокой детонационной стойкостью исключает необходимость использования токсичного антидетонатора, что является эффективным фактором снижения загрязнения окружающей среды. Несмотря на то, что изменение содержания оксида углерода при работе двигателя на газе и бензине примерно одинаково в зависимости от состава тепловоздушной смеси [10], возможность работы и оптимальной регулировки двигателя на более бедных смесях обеспечивает низкие выбросы CO. Вредное воздействие углеводородов, образующихся в продуктах сгорания нефтяных топлив, обусловлено, главным образом, образованием смога, а в случае работы на природном газе углеводородная часть отработавших газов состоит в основном из метана [33], обладающего высокой устойчивостью к образованию смога. Максимальное содержание оксидов азота для газового двигателя примерно в два раза меньше, чем у бензинового, и может быть еще снижено в два-три раза за счет регулировки состава топливной смеси.

Сложность применения газовых топлив в дизельных двигателях связана с их плохой воспламеняемостью. Для преодоления этой проблемы известны следующие подходы: добавление в топливо активирующих присадок или дизельного топлива с высоким цетановым числом; использование искрового зажигания; применение запальной дозы дизельного топлива. При этом первый способ может использоваться только для жидкого пропан-бутана, а для организации работы автомобильных дизелей на газовом метановом топливе наибольшее распространение получил так называемый газожидкостный процесс – воспламенение основной газовоздушной смеси от запальной дозы дизельного топлива, что характеризуется относительной простотой переоборудования дизеля без изменения конструкции двигателя.

Современный уровень развития криогенной техники создал предпосылки для практического использования природного газа в сжиженном виде, что позволяет существенно улучшить объемно-массовые показатели системы хранения топлива. Например, фирмой "*Kaiser Brencar*" изготавливаются газовая аппаратура и криогенное оборудование для перевода автомобилей на жидкий природный газ [19]. Предлагаемые изотермические

баллоны имеют двойную оболочку: внешнюю – из углеродистой стали, внутреннюю – из модифицированной легированной стали. Последняя покрыта несколькими слоями теплоотражающей металлизированной фольги, а пространство между оболочками вакуумировано. Такая конструкция позволяет хранить сжиженный газ в течение 5 сут практически без потерь. Аналогичные работы проводятся фирмами "*Landy Hartog*" (Нидерланды), "*Man*" (Германия), "*Saviem*" (Франция), "*Toyo Menka*" (Япония) и др.

Глава 8 КРИОГЕННОЕ ПРОИЗВОДСТВО ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ

В природных газах различных месторождений содержится от сотых долей до 15 % гелия. Извлечение гелия считается экономически целесообразным, если содержание гелия в природном газе не менее 0,06 % по объему (за рубежом принята норма – не менее 0,3 % по объему).

Гелий – легкий газ с плотностью 0,1785 кг/м^3 при давлении 0,1 МПа и температуре 0 °С. Он обладает низкой критической температурой ($T_{кр}$ = −267,97 °С) и низкой температурой кипения ($T_{кип}$ = −268,94 °С), высокой теплопроводностью и электропроводностью. Гелий плохо растворяется в воде и жидких углеводородах, химически инертен.

Указанные свойства обусловили широкое применение гелия в различных областях науки и техники:

для создания инертной газовой защитной среды при сварке алюминия, меди, титана, магния, нержавеющей стали и других металлов;

в хроматографических газоанализаторах;

для заполнения наблюдательных и метеорологических шаров по причине легкости;

в атомных реакторах с газовым охлаждением как теплопроводная среда, так как обладает высокой теплоемкостью и не подвержен воздействию радиации;

совместно с кислородом для приготовления дыхательных смесей при лечении астмы и других заболеваний дыхательных путей.

На экономику производства гелия оказывают влияние два основных фактора:

концентрация гелия в исходном газе;

комплексность переработки газового сырья (одновременное извлечение из газа сероводорода, азота, углекислого газа, этана, пропана, бутанов, сжиженного газа значительно повышает рентабельность процесса).

Проблема извлечения гелия сводится к отделению от гелия всех присутствующих компонентов. Традиционно в производстве гелия используются низкотемпературные (криогенные) методы: низкотемпературные конденсация, ректификация и адсорбция. Часто в современные поточные схемы производства гелия включают блоки селективной диффузии через мембраны [4].

Криогенные методы основаны на способности компонентов природного газа легко конденсироваться при низких температурах. Обычно большая часть пропана и практически все более тяжелые углеводороды конденсируются уже при охлаждении газа до минус 50 °С. Но для получения гелия высокой чистоты (99,995 %) требуется температура конденсации азота (минус 195,8 °С). Часто на криогенных установках получают гелий-сырец (гелиевый концентрат) с содержанием гелия 50 – 85 %. Для получения чистого гелия из сырца используются химические, адсорбционные и каталитические методы. Криогенные методы нашли промышленное применение, поскольку легко вписываются в систему комплексной переработки газа.

Методы селективной диффузии через мембраны и капилляры используют высокую проникающую способность гелия. Методы выделения гелия с применением мембранной технологии менее энергоемки, особенно при небольшом содержании гелия. Для применения на практике мембраны должны обладать высокой абсолютной проницаемостью для гелия и высокой селективностью, быть химически и физически стабильными, обладать высокой прочностью и не иметь дефектов в виде микропор. Именно в этих направлениях проводятся широкие исследования для разработки и совершенствования мембранной технологии. В настоящее время за рубежом мембранные технологии нашли широкое применение. У нас эти процессы находятся в стадии опытных и опытно-промышленных испытаний.

Длительный опыт эксплуатации установок получения гелия

показал, что криогенные методы, несмотря на высокие эксплуатационные затраты, весьма эффективны, так как позволяют на различных стадиях выделения гелия из природного газа попутно получать ценные товарные продукты – этан, метановую фракцию и ШФЛУ.

Криогенные методы лежат в основе процесса получения гелия, реализованного на отечественных предприятиях. Производство гелия осуществляется в два этапа: получение гелиевого концентрата (из очищенного от кислых компонентов и осушенного до точки росы минус 70 °С природного газа) и тонкая очистка гелия.

НЕКОТОРЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ПО ВЫБОРУ СХЕМ ГЕЛИЕВЫХ УСТАНОВОК

При разработке технологических схем установок для извлечения гелия из природных или попутных нефтяных газов и выбора параметров их работы необходимо учитывать следующие данные: состав исходного газа и содержание в нем гелия; чистоту получаемого гелия; производительность установки; давление исходного газа.

Технико-экономические показатели установок для извлечения гелия из природных или попутных нефтяных газов определяются в основном составом исходного газа, содержанием в нем гелия и выбором холодильного цикла для покрытия потерь холода. Общий баланс холодопроизводительности установки определяется глубиной очистки получаемого гелия и долей природного газа и тяжелых углеводородов, выводимых в жидком виде. На холодопроизводительность установки и температурный режим процесса извлечения гелия влияет также содержание азота в исходном газе. Если установка предназначена только для выделения гелия из природного газа, то потребность в холоде может быть покрыта путем использования холодильного цикла с однократным дросселированием исходного природного газа с предварительным охлаждением (аммиачным, метановым или пропановым). При этом перепад давлений природного газа на входе в установку и на выходе из нее обычно не превышает 0,8–1,5 МПа.

В крупных установках, перерабатывающих бедный гелием природный газ, обычно используются холодильные циклы с двумя давлениями газовых потоков [12], притом большая часть холодопотерь покрывается в основном холодильном цикле с высоким перепадом давлений. В установках комплексного раз-

деления природного газа с получением части газов в жидком состоянии может быть применен каскадный холодильный цикл, например пропан-этановый. Жидкий азот, используемый в качестве хладагента, в конечных стадиях процесса извлечения и тонкой очистки гелия целесообразно получать в циркуляционном азотном цикле, т.е. в отдельной азотной установке с использованием предварительного охлаждения азота обратными потоками природного газа.

Технологическую схему установки почти во всех случаях можно разделить на три основных узла: предварительного охлаждения, конденсации газа или обогащения его гелием, тонкой очистки гелия.

Узел предварительного охлаждения. Змеевиковые и другие трубчатые теплообменники в установках для получения гелия из природных газов составляют иногда 80 % от массы всех аппаратов. Поэтому процесс охлаждения природного газа обычно разбивается на несколько этапов. Сначала газ охлаждается до температуры минус 40–50 °С, при которой могут применяться теплообменники, изготовленные из обычной углеродистой стали. Затем производят охлаждение газа до температуры минус 70–75 °С. При недостаточно глубокой осушке газа иногда устанавливают по несколько параллельно работающих переключающихся теплообменников. В последние годы используются регенераторы или еще более эффективные пластинчатые (пакетные) теплообменники. После этого газ охлаждается до температуры минус 100 °С. Часто бывает целесообразно уже в узле предварительного охлаждения вывести из основного потока газа сконденсировавшиеся тяжелые углеводороды (C_5 и выше) во избежание их накопления и повышения температуры обратных потоков.

Узел конденсации. В узле последующего охлаждения и конденсации происходит практически полное сжижение всех сопутствующих гелию компонентов, в результате чего получается газовая смесь, состоящая из 80–90 % гелия, 3–5 % водорода, остальное – азот и иногда следы неона. Особенности технологии производства гелия на данном этапе предопределяют необходимость применения противоточной конденсации с целью уменьшения потерь гелия из-за растворимости его в сжиженных газах. Связано это с тем, что жидкость, стекающая в куб конденсатора, контактирует с входящим в нее бедным гелием газом, а в прямоточных конденсаторах она близка к равновесию с уже обогащенным гелием потоком на выходе из аппарата. Недостатком противоточных кондесаторов является необходимость использования низкой скорости парогазовой смеси,

что приводит к значительному снижению коэффициентов тепло- и массообмена, резкому увеличению поверхности, т.е. габаритных размеров аппаратов. Поэтому на первых ступенях обогащения гелия, особенно в установках большой производительности, целесообразно применять и прямоточную конденсацию с обязательной установкой отпарных колонн для уменьшения потерь гелия. Степень отпарки гелия и численное значение его потерь зависят от состава, температуры, давления, числа тарелок и количества отпариваемого газа.

Если температуру жидкости по высоте колонны считать постоянной, то число теоретических тарелок $n_т$ в ней может быть определено по формуле

$$n_т = \frac{\lg \dfrac{A(B-1)+B}{1+B\varphi'-\varphi'}}{\lg B} - 1,$$

где $A = (C_0 - C)/C$; $B = GK_г/(gf)$; $\varphi' = g/(g - G)$; C_0, C – начальная и конечная концентрация гелия в жидкости соответственно; G, g – количество соответственно отпаренного газа (пара) и стекающей жидкости; $K_г$ – константа равновесия Генри; f – летучесть (фугитивность) гелия. Величинами g и C обычно задаются, $K_г$ и f могут быть определены в зависимости от температуры, давления и состава [9].

Применительно к установке для извлечения гелия из попутного нефтяного газа (рис. 40) расчеты, проведенные в НИИхиммаше, показали, что оптимальным является вариант

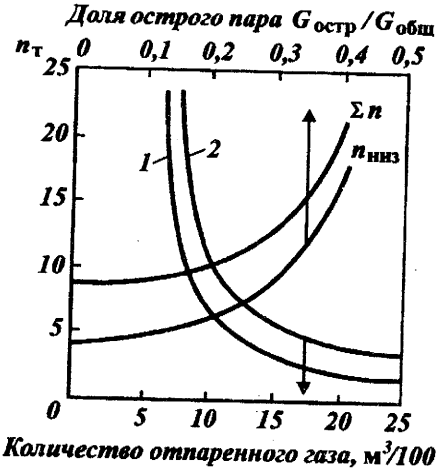


Рис. 40. Определение числа теоретических тарелок в отпарной колонне:
1 – потери гелия 0,001 м³/100 м² газа; *2* – потери гелия 0,0001 м³/100 м³ газа; Σn – общее число тарелок; $h_{из}$ – число нижних тарелок

100 %-ного сжижения газа при его одинаковом давлении в конденсаторе и колонне. Наилучшие условия извлечения гелия достигаются при тепловом воздействии через стенку аппаратов, а метод отпарки путем барботажа газа через слой жидкости оказался неприемлемым. На рис. 40 приведена зависимость числа теоретических тарелок $n_т$ в отпарной колонне от количества отпаренного газа и доли острого пара при принятых потерях гелия (0,167 и 1,67 % от потенциала). Анализ зависимости $n_т = f(G,\ C$ и $G_{остр}/G_{общ})$ показывает, что при минимально принятых потерях гелия, равных 0,167 % от потенциала (т.е. 0,0001 м^3 на 100 м^3 перерабатываемого газа), при доле острого пара, равной 0,2, и количестве пара, равном 11 м^3/100 м^3 исходного газа, оптимальное число теоретических тарелок равно примерно 10.

Материальные балансы прямоточных конденсаторов составляются по известным константам фазового равновесия, а тепловые нагрузки в случае многокомпонентной газовой смеси рассчитываются по разности энтальпий на входе и выходе из аппарата.

Для бинарных газовых смесей имеются соответствующие $X - T$ и $X - i$-диаграммы. Составление материальных балансов при противоточной конденсации для бинарных смесей также не представляет особых затруднений, хотя и возможно лишь после проведения соответствующих технологических расчетов, т.е. методом последовательных приближений. В случае, если бинарной смесью является смесь азот – гелий, как это имеет место в противоточных конденсаторах гелиевых установок, состав жидкой фазы может быть определен по формуле

$$X = fy/K_г = \alpha_{He} py/K_г,$$

где y – содержание гелия в паровой фазе, %; p – общее давление, МПа; $\alpha_{He} = f/p$ – коэффициент летучести гелия, зависящий от p и T.

При проектировании противоточных конденсаторов выбор скорости газа может лимитироваться скоростью захлебывания. Оптимальное давление при очистке гелия от азота методом конденсации лежит в пределах 9–12 МПа. При давлении 10 МПа и температуре кипящего под атмосферным давлением азота может быть достигнута максимальная чистота гелия, равная 98,5 % [9]. Дальнейшие повышение давления, например до 18 МПа, и понижение температуры вплоть до температуры тройной точки азота приводит к увеличению концентрации гелия менее чем на 0,5 %. Таким образом, при разделении

азотно-гелиевой смеси методом конденсации целесообразно производить обогащение гелия до 98–99 %, а дальнейшую тонкую очистку осуществлять методом адсорбции.

ПРОМЫШЛЕННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕЛИЕВОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

На рис. 41 показана технологическая схема отечественной установки получения гелия – сырца (гелиевого концентрата) из природного газа. Выделение гелиевого концентрата из природного газа с содержанием гелия 0,055 % производится путем его низкотемпературной конденсации в сочетании с четырехступенчатым последовательным обогащением газа гелием.

Природный газ, прошедший очистку от H_2S и CO_2 растворами аминов, а затем очищенный от меркаптанов и осушенный до точки росы минус 70 °С на цеолитах, поступает в гелиевые блоки при температуре до 45 °С и давлении 4,8–5,2 МПа.

Поток сырьевого газа охлаждается, проходя последовательно по межтрубному пространству теплообменника Т-1, обратным потоком метановой фракции среднего давления (МФСД) и затем, проходя по трубному пространству пропанового испарителя, до температуры минус 28 °С. При этом происходит частичная конденсация газа. Сконденсировавшиеся углеводороды (C_5 и выше) отделяются от газовой фазы в емкости Е-2, откуда жидкая фаза выводится и направляется в линию питания деметанизатора К-4/1, а газовая фаза поступает на дальнейшее охлаждение и конденсацию в блок переохлаждения и конденсации природного газа.

Для полной рекуперации холода газовый поток из емкости Е-2 делится на пять потоков, три из которых охлаждаются обратными потоками метановых фракций и два – в кипятильниках Т-7 и Т-8 отпарных колонн К-1 и К-2. После охлаждения и частичной конденсации все пять потоков объединяются и поступают на сепарацию в емкость Е-13/1 под давлением не ниже 4,4 МПа при температуре минус 75 °С. Обогащение газа гелием осуществляется последовательно в четыре ступени.

Первая ступень. Сепарация охлажденного и частично сконденсированного потока в емкостях Е-13/1, 2, в результате которой основной поток газа обогащается гелием до содержания около 0,06 %, а жидкость – этаном до 12,7 %. При этом гелий практически полностью переходит в паровую фазу, которая подается в первую отпарную колонну К-1 в качестве стрипинг-газа.

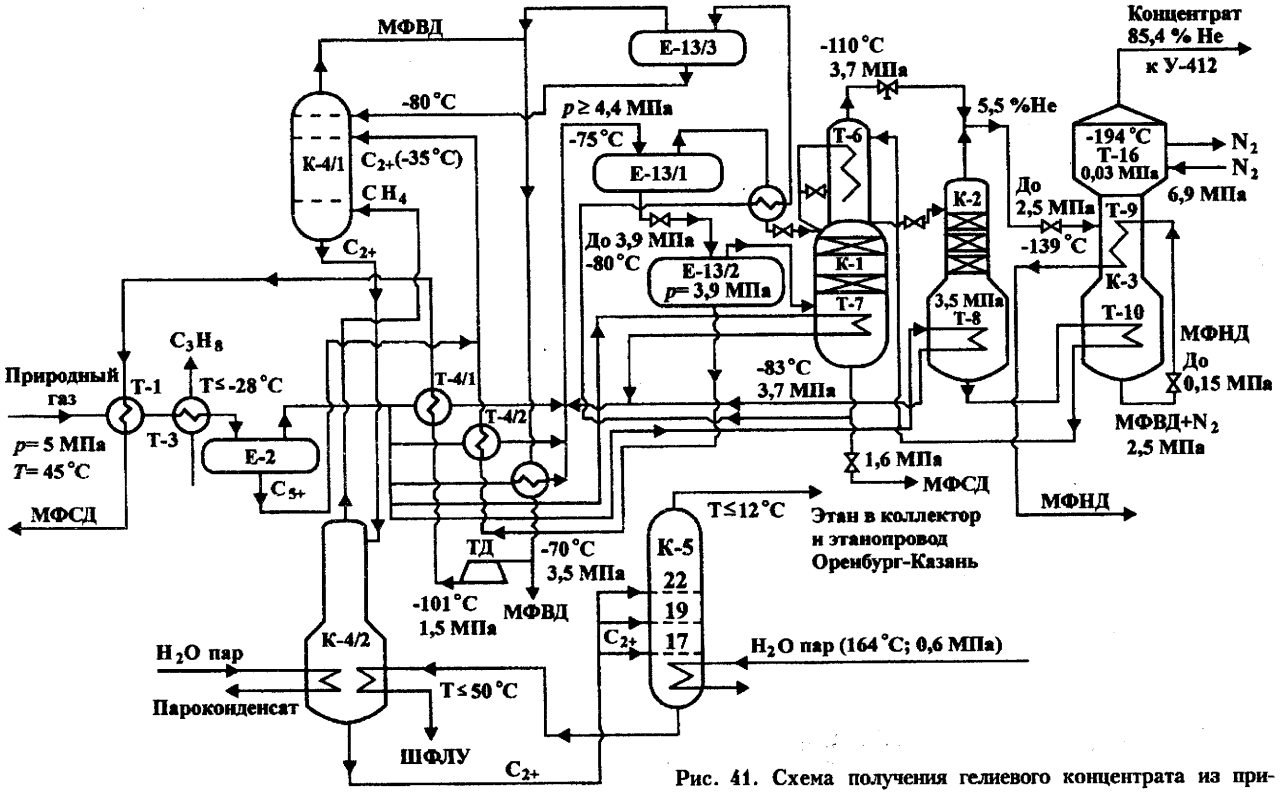


Рис. 41. Схема получения гелиевого концентрата из природного газа

Вторая ступень. Полностью сконденсированный и охлажденный до температуры минус 94 °С газ дросселируется до давления не более 3,92 МПа и подается в колонну К-1, где отпаренный газ обогащается гелием до 0,55 %. С куба К-1 при температуре минус 83 °С и давлении 3,7 МПа выводится метановая фракция высокого давления, часть которой через теплообменник Т-5/1 поступает на разделение в сепаратор Е-13/3, а другая часть дросселируется до избыточного давления 1,6 МПа и выводится как метановая фракция среднего давления. Газовая фаза из Е-13/3 объединяется с потоком метановой фракции высокого давления (МФВД), вводимой с верха деметанизатора К-4/1. Жидкая фаза из Е-13/3 с температурой минус 80 °С подается на верх К-4/1 в качестве орошения.

Третья ступень. Газ, отпаренный в К-1, поступает в конденсатор Т-6, в котором при температуре минус 110 °С полностью конденсируется, далее подается во вторую отпарную колонну К-2, где при давлении не более 3,87 МПа отпаривается около 10 % от исходного газа, поступившего в колонну К-2. При этом содержание гелия в отпаренном газе увеличивается до 5,5 %.

Четвертая ступень. По выходу из колонны К-2 обогащенный гелием газ дросселируется до давления не более 2,5 МПа и подается в колонну К-3, где за счет противоточной конденсации исходного газа выделяется гелиевый концентрат с содержанием гелия не менее 85 %. Обогащение газа гелием в колонне К-3 происходит в результате охлаждения и конденсации газа при прохождении последовательно через теплообменник Т-9 за счет холода кипящей жидкости куба К-3 и теплообменник Т-16 за счет холода кипящего азота, подаваемого с давлением 6,9 МПа. Кубовый продукт К-3 дросселируется до 0,15 МПа и поступает в трубное пространство теплообменника Т-9, а затем отводится как метановая фракция низкого давления (МФНД).

Этановая фракция и ШФЛУ получаются путем низкотемпературной ректификации жидкости, выделенной на первой ступени в Е-13/1,2, основной части жидкости, отделенной от газа на второй ступени в кубе колонны К-1. Сначала осуществляется ректификация полученной жидкости в деметанизаторе К-4/1,2 под давлением не более 3,6 МПа с получением метановой фракции в качестве дистиллята и фракции углеводородов C_2 и выше в качестве кубового остатка. Колонны К-4/1 и К-4/2 можно рассматривать как укрепляющую и отгонную секции одной ректификационной колонны.

Кубовая жидкость деметанизатора К-4/2 разделяется в эта-

новой колонне К-5 путем ректификации с получением в качестве дистиллята этановой фракции, а в качестве кубового остатка – ШФЛУ. Этановая фракция под давлением 2,5 МПа при температуре 12 °С подается в этанопровод.

ШФЛУ после прохождения через кипятильник, встроенный в кубе колонны К-4/2, под давлением 2,5 МПа при температуре 45 °С подается в отделение 540 установки У-26 получения сжиженных газов.

Холод, необходимый для осуществления процесса, получается в основном за счет внутренней энергии перерабатываемого газа: при трехкратном дросселировании перерабатываемого газа перед подачей в К-1, К-2, К-3; при дросселировании жидкости из Е-13/1, обогащенной этаном; при дросселировании кубовых жидкостей колонн К-2, К-3 и при расширении обратного потока метановой фракции в турбодетандере ТД-1.

Недостающее количество холода на уровне минус 194 °С восполняется за счет азотного холодильного цикла.

Гелиевый концентрат – основной продукт установки – направляется на установку тонкой очистки гелия.

ТОНКАЯ ОЧИСТКА ГЕЛИЯ

На рис. 42 показана технологическая схема установки тонкой очистки гелия.

Поток гелиевого концентрата среднего давления (СД)/(не более 2,0 МПа) с установки получения гелиевого концентрата с температурой не выше минус 189 °С поступает на подогрев: вначале в рекуперативные теплообменники Т-27 и Т-28, а затем в теплообменник Т-48.

Подогретый поток гелиевого концентрата среднего давления поступает в буферную емкость Е-16. Из буферной емкости гелий среднего давления с давлением 1,2–1,6 МПа и температурой не ниже минус 30 °С подается в узел очистки от водорода и метана с помощью окисления кислородом воздуха, подмешиваемым к этому потоку, на алюмоплатиновом катализаторе.

Содержание водорода в гелиевом концентрате среднего давления составляет 0,5–2,5 % по объему, метана при нормальном ведении технологического режима ниже 0,3 % по объему.

Поток гелия среднего давления из буферной емкости Е-16 направляется в смеситель (участок трубопровода) для смешения с воздухом. Стехиометрическое соотношение водорода и кислорода 2:1 поддерживается путем автоматического дозирования воздуха.

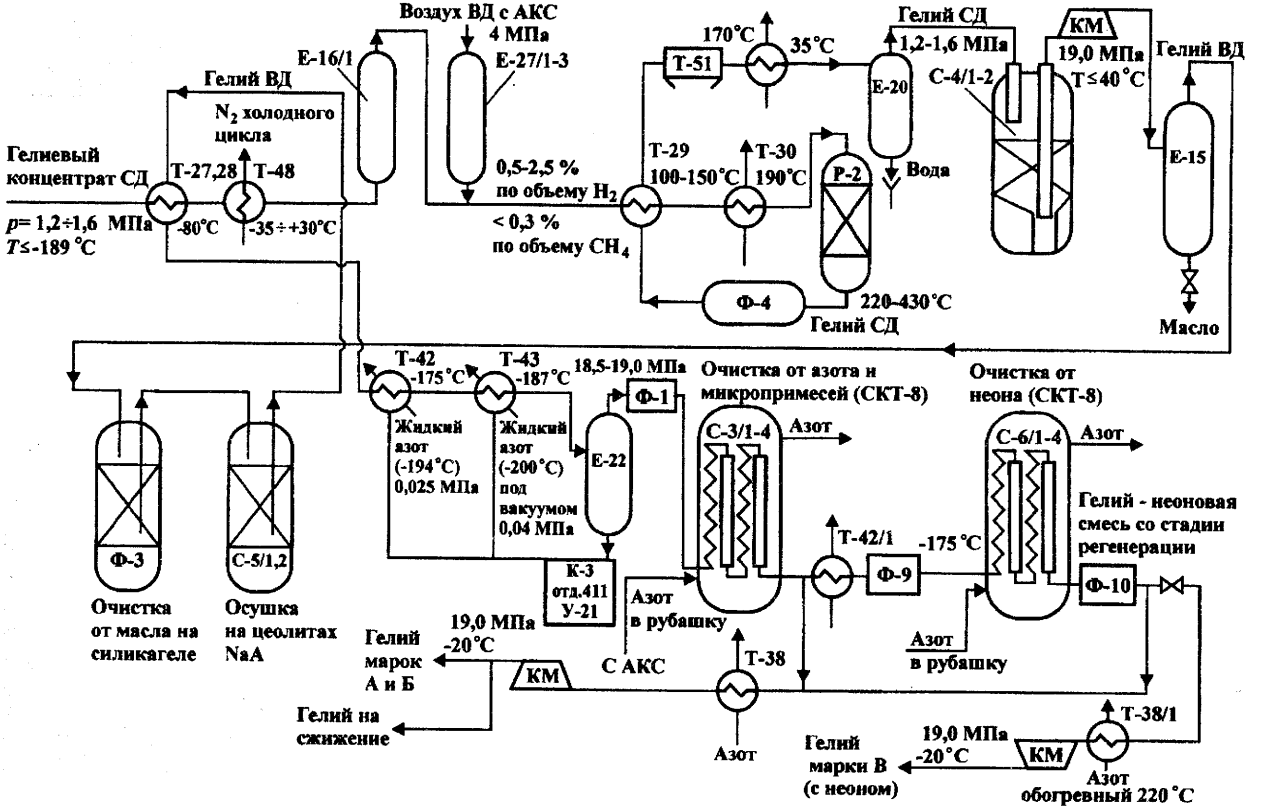

Воздух ВД с АКС
4 МПа
Е-27/1-3
Е-16/1
Гелий ВД
N2 холодного цикла
Гелиевый концентрат СД
Т-27,28
Т-48
p= 1,2÷1,6 МПа
T≤-189 °С
-80°С
-35÷+30°С
0,5-2,5 % по объему H2
< 0,3 % по объему CH4
Т-51
170°С
35°С
Гелий СД
1,2-1,6 МПа
Е-20
Вода
Т-29
100-150°С
Т-30
190°С
Р-2
Ф-4
220-430°С
Гелий СД
КМ
19,0 МПа
T≤40 °С
С-4/1-2
Гелий ВД
Е-15
Масло
Т-42
-175°С
Т-43
-187°С
18,5-19,0 МПа
Ф-1
Жидкий азот (-194°С) 0,025 МПа
Жидкий азот (-200°С) под вакуумом 0,04 МПа
Е-22
Очистка от азота и микропримесей (СКТ-8)
С-3/1-4
Азот
Очистка от неона (СКТ-8)
С-6/1-4
Азот
Гелий - неоновая смесь со стадии регенерации
Ф-3
С-5/1,2
Очистка от масла на силикагеле
Осушка на цеолитах NaA
К-3 отд.411 У-21
Азот в рубашку
Т-42/1
-175 °С
Ф-9
Ф-10
Азот в рубашку
19,0 МПа
-20°С
Гелий марок А и Б
КМ
С АКС
Т-38
Гелий на сжижение
Азот
Гелий марки В (с неоном)
19,0 МПа
-20°С
КМ
Т-38/1
Азот обогревный 220 °С

Рис. 42. Схема отделения У-11, У-22 тонкой очистки гелия на ОГЗ

Далее смесь гелия среднего давления с воздухом поступает в трубное пространство теплообменника Т-29/4, где нагревается до температуры 100–150 °С за счет тепла потока гелия среднего давления, прошедшего очистку в реакторе Р-2 и идущего по межтрубному пространству. После этого смесь гелия с воздухом нагревается до температуры не выше 190 °С в трубном пространстве теплообменника Т-30/4 за счет тепла потока обогревного азота с температурой 200 °С и подается в реактор Р-2.

В реакторе Р-2 осуществляется непрерывный процесс каталитического окисления водорода и метана кислородом воздуха на алюмоплатиновом катализаторе АП-64 при температуре 220 – 413 °С по следующей схеме:

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O + Q;$$

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O + Q.$$

За счет тепла, выделяющегося при реакции в аппарате Р-2, температура гелиевого концентрата повышается в зависимости от содержания в нем водорода и составляет на выходе из реактора 220–430 °С. При возрастании содержания водорода в гелие среднего давления выше 2,5 % по объему и увеличении теплоты реакции окисления температура в реакторе может возрасти до 450 °С, что угрожает прочности аппарата Р-2 и долговечности катализатора. При уменьшении содержания водорода в гелие среднего давления возможно снижение температуры в реакторе до точки росы по влаге, что приводит к увлажнению катализатора и нарушению процесса очистки в реакторе Р-2. В этом случае недопустимо снижение температуры гелия среднего давления после теплообменника Т-30/4 ниже 140 °С.

Объемные доли водорода и кислорода в очищенном гелие не должны превышать 0,005 и 0,2 % соответственно.

Очищенный от водорода гелиевый концентрат, пройдя фильтр очистки от пыли Ф-4/4, направляется на рекуперацию тепла в теплообменник Т-29/4. Дальнейшее его охлаждение до температуры не выше 170 °С осуществляется в воздушном холодильнике Т-51 и водяном холодильнике Т-40 до температуры не выше 35 °С.

В водяном холодильнике Т-40 гелий, пройдя трубное пространство, охлаждается потоком оборотной воды до температуры не выше 35 °С, после чего подается во влагоотделитель Е-20,

где происходит отделение влаги за счет изменения скорости потока. Капельная влага собирается в нижней части влагоотделителя Е-20 и выводится в дренажную емкость.

Гелий среднего давления, выходящий из влагоотделителя Е-20 при давлении 1,2–1,6 МПа и температуре не выше 35 °С, поступает в один из осушителей С-4/1 или С-4/2.

В осушителях обеспечивается понижение точки росы потока по влаге до минус 70 °С и одновременно очистка от двуокиси углерода путем адсорбции на цеолитах типа NaA. Из двух осушителей один работает в стадии осушки, а другой находится в стадии регенерации или в резерве.

Регенерация адсорбента производится путем разогрева его горячим азотом с температурой 220 °С, а затем азотом с температурой 320 °С. После окончания разогрева производится охлаждение адсорбента азотом с температурой 40 °С.

После осушителя С-4/1 осушенный гелий дожимается до давления не выше 19,0 МПа и при температуре не выше 40 °С подается в масловлагоотделитель Е-15. Масловлагоотделитель Е-15 служит для улавливания масла, унесенного с потоком в случае разрыва мембраны в компрессоре, а также используется в качестве буферной емкости.

Затем поток гелия высокого давления проходит фильтр Ф-3, обеспечивающий тонкую очистку от масла путем адсорбции на силикагеле. По мере насыщения маслом адсорбент в фильтре Ф-3 меняется.

После Ф-3 поток гелия направляется в один из двух переключающихся осушителей С-5/1,2, где обеспечивается его осушка на цеолитах марки NaA до точки росы минус 70 °С. По выходу из одного из осушителей гелий высокого давления подается в узел рекуперативных теплообменников Т-28/1,2 и Т-27/1,2, на охлаждение.

Осушитель, в котором адсорбент насытился влагой, отключается для регенерации с последующим охлаждением.

Гелий высокого давления после прохождения по межтрубному пространству рекуперативных теплообменников Т-28/1,2 и Т-27/1,2 при давлении 19,0 МПа и температуре не выше минус 80 °С направляется в конденсатор Т-42, где охлаждается до температуры не выше минус 175 °С, а затем направляется в конденсатор Т-43, где охлаждается до температуры не выше минус 187 °С.

В результате охлаждения из гелия высокого давления конденсируется основное количество азота, при этом остаточное содержание азота после Т-43 должно быть не более 1,5 % по объему.

Гелий высокого давления, выходящий из Т-43, проходит отделитель жидкого азота Е-22, после чего направляется в узел угольных адсорберов С-3/1–4 для тонкой очистки от азота и микропримесей.

Сконденсированная в аппаратах Т-42 и Т-43 жидкость (азотно-гелиевая смесь) отделяется в специально встроенных в конденсаторы Т-42 и Т-43 сепараторах и емкости Е-22, после чего выводится в колонну К-3 отделения получения гелиевого концентрата для утилизации гелия.

В адсорберах С-3/1–4 обеспечивается очистка гелия от всех микропримесей до норм, установленных ТУ 51-940–80 на "Гелий газообразный (сжатый) марок А, Б" путем адсорбции на слое активированного угля марки СКТ-6 при температуре минус 190 °С.

В данный узел входят четыре переключающихся аппарата С-3/1–4. При помощи жидкого азота, кипящего в рубашке аппаратов при давлении 0,025 МПа и температуре минус 194 °С, обеспечивается отвод тепла адсорбции, что создает условия адсорбции, близкие к изотермическим. На входе гелия в адсорберы установлены неразборные фильтры с элементами из пористого металла, на выходе сетчатые фильтры.

Разогрев аппарата С-3 с целью десорбции компонентов, поглощенных адсорбентом из очищаемого гелия, производится частью потока гелия среднего давления, отбираемого перед узлами очистки гелия от водорода при температуре 150 °С и дополнительно подогретого в Т-33 (на рис. 42 не показан) до температуры 220 °С обогревным азотом.

Использованный регенерационный газ подается на смешивание с потоком гелия среднего давления перед узлом очистки гелия от водорода и метана.

Гелий высокого давления, выходящий из адсорберов С-3/1–4 при давлении 16,5–19,0 МПа, подлежащий очистке от неона, подается в холодильник гелия Т-42/1, в котором обеспечивается доохлаждение до температуры не выше минус 175 °С, после чего подается в узел угольных адсорберов С-6/1–4 для очистки от неона. Охлаждение в конденсаторе Т-42/1 происходит за счет азота холодильного цикла, кипящего при давлении 0,025 МПа и температуре минус 194 °С.

Узел угольных адсорберов С-6/1–4 очистки гелия высокого давления от неона аналогичен узлу адсорберов очистки гелия высокого давления от азота и микропримесей С-3/1–4. Он также включает четыре переключающихся адсорбера, заполненные активированным углем марки СКТ-6.

На входе в адсорберы установлены фильтры Ф-9/1–4 –

неразборные с фильтрующими элементами из пористого металла, на выходе фильтры Ф-10 – сетчатые, аналогичные принятым для С-3/1–4.

Однако в технологии очистки от неона есть ряд отличий от технологии очистки от азота по следующим причинам. Во-первых, динамическая активность адсорбента (активированного угля СКТ-6) по неону в 375 раз ниже, чем по азоту, в то время как содержание неона ниже содержания азота в 100 раз. Во-вторых, поток гелия, выходящий из адсорбера при его разгрузке и прогреве, содержащий десорбированный из угля неон, не может быть возвращен в основной поток, так как он не может быть сконденсирован и будет накапливаться в системе. Поэтому этот поток выдается в установку наполнения транспортных емкостей как товарный гелий, удовлетворяющий требованиям ТУ 51-940–80 на гелий газообразный очищенный марки Б. В третьих, отсутствие в газе десорбции всех примесей, кроме неона, позволяет проводить неполную регенерацию адсорбента, которая заключается в прогреве угля до температуры минус 140–100 °С. Возможно проведение регенерации в изотермических условиях в рубашке, т.е. без удаления жидкого азота.

Полученный поток подогревается в подогревателе Т-38/1 за счет азота высокого давления холодильного цикла до температуры не ниже минус 20 °С и выдается в установку наполнения транспортных емкостей как гелий газообразный очищенный марок А и Б.

Разогрев адсорбента с целью десорбции неона осуществляется циркулирующей гелий-неоновой смесью.

Таблица 13

Требования к товарным продуктам установок получения гелия по ТУ 51-940–80 "Гелий газообразный (сжатый)"

Показатель	А	Б	В
Объемная доля:			
гелия, %, не менее[1]	99,995	99,99	–
гелия + неона, %, не менее[1]	–	–	99,99
водорода, %, не более	0,001	0,0025	0,0025
кислорода + аргона, %, не более	0,0001	–	–
кислорода, %, не более	–	0,0005	0,001
азота, %, не более	0,0005	0,002	0,004
аргона, %, не более	–	0,0001	0,001
CO_2 + CO, %, не более	0,0002	0,001	0,001
углеводородов, %, не более	0,0001	0,0005	0,003
неона, %, не более	0,004	0,009	0,04
паров, %, не более	0,0005	0,002	0,002

[1]Объемные доли гелия и гелия + неона даны в пересчете на сухое вещество.

Выходящая после нагрева в теплообменнике Т-38 гелий-неоновая смесь подается на прием одного из компрессоров, где компримируется до давления не выше 19,0 МПа, и направляется к установке наполнения транспортных емкостей как гелий газообразный (сжатый) марки В.

Гелий газообразный очищенный марок А и Б может быть выдан на станцию сжижения гелия.

МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ГЕЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Традиционный криогенный метод извлечения гелия из природного газа, описанный выше, позволяет получать продукты требуемого качества и является на сегодняшний день наиболее распространенным методом получения гелия. Но при низких содержаниях гелия в природном газе (0,05 – 0,08 % по объему) этот метод оказывается неэффективным, так как в этом случае требуется организация многоступенчатого процесса, что значительно повышает капитальные и эксплуатационные затраты. Использованием мембран для получения гелиевого концентрата с его последующей ректификацией можно существенно улучшить экономику процесса.

Учитывая все существующие требования к продуктам разделения природных газов, практически идеальным для селективного извлечения гелия из обедненных газов оказывается использование кварцевого стекла [39] с проницаемостью по гелию при температуре 673 К $3{,}26 \cdot 10^{-15}$ моль $\cdot$ м/(м$^2 \cdot$ с $\cdot$ Па). Это позволяет получать из газа, содержащего, % по объему: 0,05 Не, 85 метана, 14,95 азота, практически чистый (99,99 % по объему) Не при перепаде давления на мембранах 7,0 МПа. Основным недостатком, затрудняющим внедрение процесса в промышленном масштабе, является трудность изготовления аппаратуры с кварцевыми волокнами. Кроме того, несмотря на огромную селективность по гелию, удельная производительность аппарата с кварцевыми капиллярами чрезвычайно мала.

Более эффективны производительные, хотя и менее селективные, полимерные мембраны [15, 43]. Фактор разделения бинарной смеси гелий – метан у большинства полимеров может достигать высоких значений, вплоть до 150 – у полиэфиримидов, 325 – у полиперфтор-2-метилен-4-метил-1,3-диоксалана и 1310 – у блоксополимера с тетрафторэтиленом. Перспективны также мембраны на основе ацетата целлюлозы, поликарбонатов и полисульфонов. Возможно, именно эти мембраны

(асимметричные или композиционные, в виде пленок или полых волокон), высокопроницаемые по целевому компоненту – гелию, найдут широкое применение в области мембранного газоразделения.

Испытано также оригинальное решение [6] – применять для извлечения газов из бедных отечественных месторождений (0,02 – 0,06 % по объему He) мембраны, более проницаемые по метану, чем по гелию; такие как мембраны из силара, которые характеризуются резким уменьшением коэффициента проницаемости по гелию и фактора разделения гелий – метан. При применении силара выше степень обогащения потока гелием, кроме того, можно исключить из процесса стадию компримирования исходного газа и гелиевого концентрата, подаваемого на установку низкотемпературной ректификации. Анализ влияния газоразделительных свойств мембран на параметры процесса показывает, что с увеличением коэффициента деления растет степень извлечения гелия из газов, одновременно падает его концентрация в пермеате. Для достижения 85 %-ной степени извлечения гелия ($\varphi = 0{,}85$ является параметром криогенного процесса получения гелия) и высокой степени обогащения необходимо применять мембраны с фактором разделения $\alpha \geq 30$.

При выборе мембран для извлечения гелия, кроме селективности, важным параметром является и проницаемость. Так, при увеличении фактора разделения в 100 раз степень обогащения возрастает только в пять раз, в то время как поверхность мембран увеличивается в 8 000 раз (при одинаковой степени извлечения гелия).

Поверхность используемых на промышленных установках мембран очень велика. Кроме того, газ поступает на разделение при высоких давлениях. Поэтому особенно важно обеспечить максимально высокую плотность упаковки мембран в аппаратах. В промышленности преимущественно используют рулонные и половолоконные модули.

Промышленные аппараты для мембранного разделения газов должны удовлетворять следующим требованиям: иметь высокую степень упаковки, т.е. возможно большую поверхность мембран в единице объема аппарата; быть технологичными в сборке, доступными для осмотра и ремонта, надежными и работоспособными в течение длительного времени; обеспечивать равномерное распределение газовых потоков в напорном и дренажном пространстве мембранных элементов; иметь невысокое гидравлическое сопротивление и быть герметичными.

На рис. 43 показана принципиальная схема мембранной

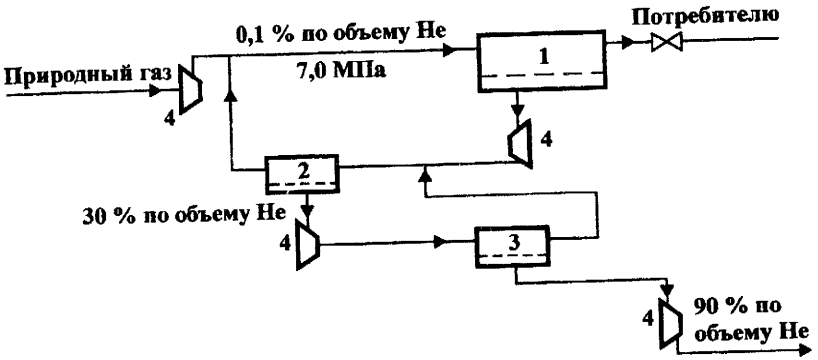


Рис. 43. Принципиальная схема установки выделения гелия из природного газа: *1, 2, 3* – мембранные аппараты соответственно первой, второй и третьей ступеней; *4* – компрессоры

трехступенчатой установки получения гелиевого концентрата из природного газа. На данной установке были использованы мембранные модули на основе полых волокон из блок-сополимера тетрафторэтилена с гексафторэтиленом [15, 46].

Природный газ с низким содержанием гелия (0,06 % по объему), предварительно очищенный от кислых компонентов, компримируется до давления 7 МПа, объединяется с ретантом, отводимым из мембранного аппарата второй ступени разделения, и поступает в мембранный модуль первой ступени. Ретант с первой ступени, практически не содержащий гелия, направляется к потребителю как товарный газ, а пермеат, обогащенный гелием, после компримирования до первоначального давления поступает на вторую ступень мембранного разделения. Пермеат второй ступени разделения содержит 30 % по объему гелия, а пермеат третьей ступени – 90 % по объему.

Полученный гелиевый концентрат, содержащий остаточные количества метана, азот, водород, а также некоторые количества инертных газов (неон и т.п.), направляют на выделение чистого гелия по мембранной или криогенной технологии.

В промышленности для очистки гелия от азота, неона и микропримесей используются низкотемпературные конденсация и адсорбция – процессы, требующие как значительных энергетических затрат, так и хладагента – жидкого азота, поскольку протекают при температурах минус 175–200 °С. Мембранное разделение и концентрирование газов являются альтернативой низкотемпературным методам, так как протекают при температуре окружающей среды и невысоких давлениях. При этом

использование мембран позволяет снизить энергоемкость технологического процесса, сократить потери при нагреве и охлаждении технологических потоков.

Мембранные установки для получения чистого гелия из гелиевого концентрата в основном находятся на стадии пилотных или промышленных испытаний и на отечественных заводах пока не эксплуатируются. Хотя уже известны положительные результаты испытаний, например, мембран в виде плоских пленок на основе полиэфиримида [43].

Для разделения смеси гелий – азот испытано большое количество различных полимерных мембран. Фактор разделения смеси гелий – азот у большинства полимеров значительно больше единицы и может достигать: 100 у ацетатцеллюлозных, 300 у фтор- и кислородсодержащих полимеров. Высокой производительностью обладают асимметричные мембраны из ПВТМС, но поскольку значение фактора разделения для этих мембран 15 – 20, то необходим многоступенчатый процесс.

Согласно результатам отечественных исследований и зарубежного опыта эксплуатации установок, весьма эффективным представляется комбинация мембранного и криогенного методов разделения: получение гелиевого концентрата (75 – 95 % по объему гелия) по мембранной технологии с последующим криогенным выделением чистого гелия (сочетанием низкотемпературных конденсации и адсорбции). Такая комбинация методов позволяет на 20 % снизить себестоимость товарного продукта по сравнению с традиционным криогенным способом выделения гелия.

Глава 9 ПОТОЧНЫЕ СХЕМЫ ГПЗ

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

С газоконденсатных месторождений газ и конденсат могут транспортироваться по магистральным трубопроводам одним потоком или раздельными потоками. Например, на Астраханский ГПЗ газ и конденсат поступают объединенным потоком, и жидкая фаза отделяется сепарацией уже непосредственно на

заводе. На Оренбургский ГПЗ по отдельным трубопроводам поступают газ и нестабильный конденсат, а на заводе осуществляются механическая сепарация газа с последующей его очисткой и разделением и стабилизация газового конденсата.

Процессы переработки газа делятся на две группы: вспомогательные и основные. К вспомогательным относятся сепарация газа с отделением механических примесей и влаги и абсорбционная осушка газа. К основным процессам относятся процессы выделения кислых компонентов из газа и разделение углеводородных газов на фракции. На ГПЗ комплексно используются процессы сепарации, физической и химической абсорбции, адсорбции и ректификации.

На каждом ГПЗ существуют свои особенности очистки и разделения газа в зависимости от его состава и входных параметров, но стадии переработки газа для всех ГПЗ общие. На первом этапе осуществляется механическая сепарация газа, затем очистка его от кислых компонентов (от сероводорода, диоксида углерода, сероокиси углерода, сероуглерода и меркаптанов) и разделение углеводородов, входящих в состав природного газа, обычно на сухой газ (C_1 – C_2) и ШФЛУ с последующей реализацией этих продуктов как товарных, либо с выделением из ШФЛУ пропановой и бутановой фракции (или ПБФ) и легкого стабильного конденсата.

Выбор того или иного процесса для осуществления перечисленных стадий осуществляется для каждого ГПЗ индивидуально в зависимости от характеристик сырья и существующих потребностей в определенных продуктах. Например, очистка газа от кислых компонентов может происходить в два этапа: очистка от H_2S и CO_2 растворами аминов практически без извлечения меркаптанов и очистка от меркаптанов растворами щелочи или адсорбцией на цеолитах. Той же цели можно достигать и в одну стадию при использовании физико-химических абсорбентов, таких как "Укарсол" или "Экосорб", способных одновременно извлекать H_2S, CO_2 и сераорганические соединения, хотя в этом случае степень извлечения меркаптанов ниже, чем при защелачивании.

Выбор различных вариантов очистки определяется также и требованиями к сырью последующих стадий переработки. Так, если газ в дальнейшем предполагается направлять на низкотемпературную переработку (низкотемпературную конденсацию, абсорбцию или ректификацию), то нельзя производить очистку газа от H_2S и CO_2 с использованием третичных аминов, которые селективно извлекают H_2S в присутствии CO_2, так как высокое содержание CO_2 в очищенном газе может вы-

зывать образование твердых пробок и препятствовать нормальной работе технологических установок на стадии низкотемпературной переработки газа. Одностадийная очистка газа от кислых компонентов абсорбентами "Укарсол" или "Экосорб" тоже не позволяет достигать желаемых результатов в тех случаях, когда предполагается дальнейшая низкотемпературная переработка газа. Использование процесса адсорбционной осушки на цеолитах дает возможность, в отличие от этих процессов, одновременно с очисткой от меркаптанов достигать глубокой осушки газа до точки росы минус 70 °С, что необходимо перед подачей газа на низкотемпературную переработку.

На рис. 44 приведена поточная схема третьей очереди Оренбургского ГПЗ. Две другие очереди в основном аналогичны и отличаются, главным образом, тем, что там отсутствуют установки низкотемпературной масляной абсорбции, но на второй очереди присутствуют установки адсорбционной осушки и очистки газа от меркаптанов на цеолитах, а на первой очереди – установка получения одоранта.

В целом каждая очередь завода представляет собой завершенный технологический цикл, внутри которого осуществляется переработка газа от исходного сырья, поступающего с промыслов, до товарных продуктов, направляемых потребителю. В качестве товарных могут получать продукты, которые направляются на другой завод для углубленной их переработки. На приведенной поточной схеме такими продуктами являются очищенный природный газ, часть которого направляют потребителю как товарный газ, а часть потока – на гелиевый завод с целью извлечения из него методами низкотемпературных конденсации и ректификации гелия, метановой и этановой фракций и ШФЛУ. Другой поток – стабильный конденсат – тоже реализуемый ОГПЗ как товарный продукт, направляется на "Салаватнефтеоргсинтез" для получения из него компонентов товарных моторных топлив.

Попутно из выделенных в процессе очистки природного газа кислых компонентов на ОГПЗ организовано производство газовой серы (из сероводорода) по методу Клауса и получение одоранта из смеси природных меркаптанов, полученных в процессе щелочной очистки газовых конденсатов от меркаптанов.

Кроме того, в поточной схеме завода предусмотрено получение различных реагентов, например получение абсорбента (фракции 150–200 °С газового конденсата) для процесса низкотемпературной масляной абсорбции, получение пропана – хла-

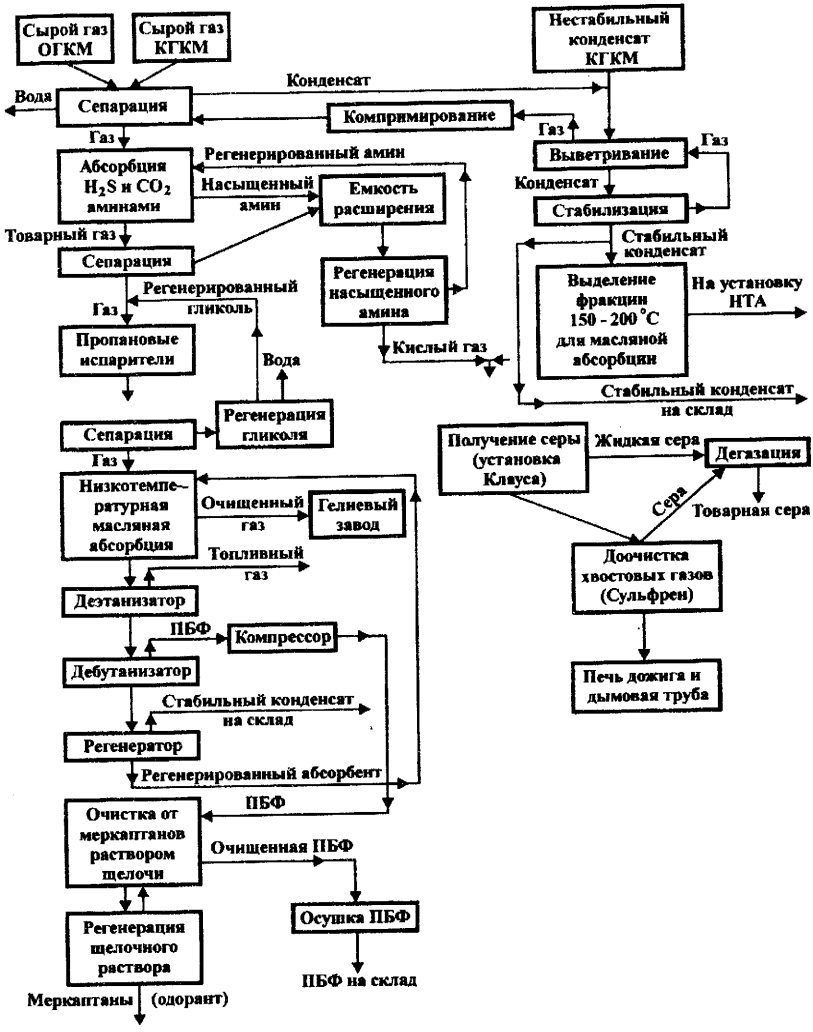


Рис. 44. Поточная схема третьей очереди Оренбургского ГПЗ

дагента (адсорбционная очистка и осушка пропан-бутановой фракции), выделение топливного газа, используемого для нужд завода, и др.

Таким образом, поточные схемы различных ГПЗ могут отличаться перечнем используемых конкретных процессов, но во всех случаях должны представлять собой самостоятельные

комплексы, обеспечивающие не только переработку сырья до товарных продуктов, но и предусматривающие получение на месте всех основных реагентов – абсорбентов, хладагентов, теплоносителей и т.д.

Действующие на ГПЗ технологические линии спроектированы, как правило, с учетом следующих основных требований:

большой диапазон устойчивой работы оборудования (отношение максимально и минимально допустимых нагрузок по жидкости и газу);

получение кондиционной товарной продукции при изменении параметров сырья в широком интервале;

возможность перевода отдельных установок на режим производства продукции другой марки вместо проектного;

возможность использования оборудования в широком интервале давления и температуры.

Выбор схемы и технологии переработки газа является сложной задачей, требующей выполнения большого объема предпроектных проработок, и осуществляется, как правило, с привлечением специалистов различного профиля.

Список литературы

1. *Абсорбент* для очистки природного газа от меркаптанов и извлечения пропан-бутановой фракции/Е.Н. Туревский, Т.М. Бекиров, А.Л. Халиф и др. А.с. 1115786 СССР: B01 Д 53/14. БИ № 36, 1984.

2. *Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д.* Окислительные процессы очистки зернистых природных газов и углеводородных конденсатов. – М: Недра, 1996. – 301 с.

3. *Байков И.М., Тойгузин И.И.* Гликоли и опыт их применения в нефтяной и газовой промышленности//ВНИИОЭНГ. Сер. Газовое дело. – 1970. –149 с.

4. *Балыбердина И.Т.* Физические методы переработки и использования газа. – М.: Недра, 1998, – 248 с.

5. *Бекиров Т.М.* Первичная переработка природных газов. – М.: Химия, 1987. – 256 с.

6. *Беляков В.К.*//Тез. докл. III ВКММРС. Владимир. – 1981. – Ч. II. – С. 319 – 320.

7. *Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П.* Переработка нефтяных и природных газов. – М.: Химия, 1981. – 472 с.

8. *Бусыгин И.Г., Бусыгина Н.В.* Оптимизация селективной МДЭА-очистки смеси газов//Газовая промышленность. – 1997. – № 6. – С. 47–48.

9. *Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г., Паламарчук В.С., Николаев В.В.* Повышение извлечения целевых компонентов в процессе низкотемпературной абсорбции//Тез. докл. Всероссийской научно-техн. конф. Химия, технология и экология переработки природного газа. – 1996. – С. 48.

10. *Гайнуллин Ф.Г., Гриценко А.И., Васильев Ю.Н.* Природный газ как моторное топливо на транспорте. – М.: Недра, 1986. – 255 с.

11. *Гиляхетдинов Л.П.* Технологический расчет установки аминовой очистки природного газа. – М.: изд. МИНГ, 1986. – 87 с.

12. *Головко Г.А.* Криогенное производство инертных газов. – Л.: Недра, 1986.

13. *Грунвальд В.Р.* Технология газовой серы. – М.: Химия, 1992. – 272 с.

14. *Гуревич И.Л.* Технология переработки газа. Ч. 1. Общие свойства и первичные методы переработки нефти. – М.: Химия, 1972. – 360 с.

15. *Дытнерский Ю.И., Брыков В.П., Каграманов Г.Г.* Мембранное разделение газов. – М.: Химия, 1991. – 344 с.

16. *Епифанова В.И.* Низкотемпературные радиальные турбодетандеры. – М.: Машиностроение, 1974. – 448 с.

17. *Жданова Н.В., Халиф А.Л.* Осушка природных газов. – М.: Недра, 1975. – 158 с.

18. *Клименко А.П.* Разделение природных углеводородных газов. – Киев: Техника, 1964. – 379 с.

19. *Колубаев Б.Д.*//Экспресс-информ. Конструкции автомобилей. – М.: НИИНавтопром, 1977. – № 4. – С. 20 – 26.

20. *Коуль Л., Ризенфельд Ф.С.* Очистка газа: Пер. с англ./Под ред. И.И. Абрамсона. – М.: Недра, 1988. – 390 с.

21. *Лилейкина Т.Н.*//Тр. ин-та/ГИАП. – 1971. – Вып. 10. – С. 83–90.

22. *Лукин В.Д., Анцыпович И.С.* Регенерация адсорбентов. – Л.: Химия, 1983. – 216 с.

23. *Мараковский Л.Ф., Резуненко Ю.И., Попов А.А.* О применении этилендиамина для очистки коксового газа от сероводорода//Кокс и химия. – 1983. – № 3. - С. 25 – 28.

24. *Мортко Р.А.* Селективное выделение сероводорода из газа//Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1984. – № 6.

25. *Настека В.И.* Научные основы и технология очистки высокосернистых природных газов и газовых конденсатов жидкими поглотителями/Докт. дис. – М.: изд-во ГАНГ им. И.М. Губкина. – 1995.
26. *Орехов И.И., Обрезков В.Д.* Холод в процессах химической технологии. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та., 1980. – 256 с.
27. *Рамм В.М.* Абсорбция газов. – М.: Химия, 1966. – 767 с.
28. *Реней Д.Р.* Переработка углеводородов. 1976. – № 4. С. 19 – 22.
29. *Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В.* Очистка технологических газов. – 2-е изд. – М.: Химия. 1977. – 486 с.
30. *Степанова Г.С., Новрузова Ф.М., Теряева Н.Н.*//Газовая промышленность. – 1982. – № 1. – С. 40 – 43.
31. *Строение* и свойства адсорбентов и катализаторов: Пер. с анг.//Под ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 653 с.
32. *Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л.* Интенсификация процесса очистки природного газа от кислых компонентов//Обзор. информ. ВНИИЭгазпром. Подготовка и переработка газа и газового конденсата. – 1984. – № 6. – 60 с.
33. *Тереньев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В.* Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. – М.: Химия, 1989. – 272 с.
34. *Технология* переработки сернистого газа: Справочник/Под ред. А.И. Афанасьева. – М.: Недра, 1993. – 155 с.
35. *Технология* переработки сероводородсодержащего природного газа и конденсата/Под ред. В.И. Вакулина. – Оренбург, 1990. – 197 с.
36. *Томас Ч.* Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы: Пер. с англ./Под ред. А.М. Рубинштейна. – М.: Мир, 1973. – С. 175 – 180.
37. *Усюкин И.П.* Установки, машины и аппараты криогенной техники. – М.: Пищевая промышленность, 1976. – 343 с.
38. *Халиф А.Л., Александров И.А., Булгакова Т.Я.* Осушка природного газа в высокоскоростном прямоточном контакторе//Газовая промышленность, 1974. – № 3. – С. 35 – 37.
39. *Чекалов Л.Н., Талакин О.Г.* Диффузионные способы газоразделения на полимерных мембранах. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1976. – 36 с.
40. *Cooley T.E., Dethloff W.L.* Chem. Eng. Progr. 1985, v. 82, pp. 45 – 50.
41. *Hydrocarbon* Processing, 1982, N 11, pp. 193 – 197.
42. *Meissner R.E., Wagner U.* Low-energy process recovers CO_2 – Oil and Gas J., 1983, 81, № 5, pp. 55 – 58.
43. *Ohlrogge K.*e.a.//Proc. of ICOM-87. Tokyo, June 1987. P. 532 – 534.
44. *Schendel R.L.* Chem. Eng. Progr. 1984, v. 80, pp. 39–43.
45. *Van Pollen H.K.* Enhance Oil Recovery. Penn Well Publa Co. N 1. 1980, p. 132.
46. *Walch A.*//Chem. Ing. Tech. 1976, v. 48, N 4, pp. 307–311.

Оглавление

Введение 3

Глава 1. Подготовка природного газа к переработке 5

Низкотемпературная сепарация 5
Газожидкостные сепараторы 9

Глава 2. Очистка газа от кислых компонентов 13

Классификация процессов очистки газа от кислых компонентов 13
Очистка газа от сероводорода и диоксида углерода растворами алканоламинов 16
Очистка газа от меркаптанов водными растворами щелочей 35
Очистка газа от кислых компонентов физическими абсорбентами 41
Очистка газа от кислых компонентов комбинированными абсорбентами 53
Адсорбционная осушка и очистка газа от меркаптанов 61
Каталитические методы очистки газа от кислых компонентов 71
Мембранный метод очистки газа от кислых компонентов 74

Глава 3. Осушка природных газов 77

Физико-химические свойства гликолей 78
Факторы, влияющие на процесс осушки 80
Условия регенерации гликолей 81
Потери гликолей 82
Схемы процессов осушки 84
Характеристика отечественных цеолитов 91

Глава 4. Производство серы 92

Химизм процесса 94
Факторы, влияющие на процесс Клауса 95
Выбор модификации процесса Клауса 97
Катализаторы получения серы методом Клауса 104
Технологическая схема установки Клауса 106

Глава 5. Доочистка отходящих газов процесса Клауса 112

Общая характеристика процессов доочистки 112
Процессы, основанные на продолжении реакции Клауса 113
Восстановительные процессы 117
Окислительные процессы 120

Глава 6. Низкотемпературные процессы разделения углеводородных газов 121

Способы получения холода 121
Общая характеристика низкотемпературных процессов разделения углеводородных газов 133

Метод низкотемпературной конденсации 134
Низкотемпературная абсорбция 138
Низкотемпературная ректификация 140
Низкотемпературная адсорбция 149

Глава 7. Производство сжиженных газов и газовых моторных топлив 151

Глава 8. Криогенное производство гелия из природных газов 158

Общая характеристика методов 158
Некоторые положения по выбору схем гелиевых установок 160
Промышленные установки для получения гелиевого концентрата из природного газа 164
Тонкая очистка гелия 167
Мембранное разделение гелийсодержащих природных газов 173

Глава 9. Поточные схемы ГПЗ 176

Список литературы 181

ПРОИЗВОДСТВЕННО-ПРАКТИЧЕСКОЕ ИЗДАНИЕ

Николаев Василий Васильевич
Бусыгина Надежда Васильевна
Бусыгин Игорь Геннадьевич

ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ГАЗА

Заведующий редакцией *Т.К. Рубинская*
Редактор издательства *С.А. Скотникова*
Обложка художника *О.Г. Голубковой*
Технический редактор *Г.В. Лехова*
Корректор *Л.Н. Пантелеева*
Операторы *Л.Е. Конькова, И.В. Севалкина*
Компьютерная верстка *Е.Б. Рагузина*

Изд. лиц. № 010145 от 24.12.92. Лицензия продлена до 23 декабря 2002 г. Подписано в печать с репродуцированного оригинал-макета 12.11.98. Формат 60x88 1/16. Гарнитура "Kudriashov". Печать офсетная. Усл. печ. л. 11,27. Уч.-изд. л. 11,81. Тираж 130 экз. Заказ 06–98 /4563/3-2. Набор выполнен на компьютерной технике.

ОАО Издательство "Недра". 125047 Москва, пл. Тверской заставы, 3

Отпечатано в типографии ОАО "Издательство "Недра"