

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Баламирзоев Назим Лиодинович  
Должность: И.о. ректора  
Дата подписания: 18.12.2023 15:45:51  
Уникальный программный ключ:  
2a04bb882d7edb7f479cb266eb4aaaedebee849

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

КАФЕДРА ХИМИИ

КУРС ЛЕКЦИЙ

«Технология углеводородных газов»

для обучающихся по направлению подготовки бакалавров

18.03.01–Химическая технология

Махачкала 2022

УДК 665.723

Султанов Ю.М. Технология углеводородных газов. Курс лекций для обучающихся по направлению подготовки бакалавров 18.03.01–Химическая технология. Махачкала: ИПЦ ДГТУ, 2022, 96 с.

Курс лекций подготовлен в соответствии с требованиями государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению «Химическая технология». В курсе приведены характеристика сырья, краткие описания теоретических основ и методов исследования состава и свойств углеводородных газов. При самостоятельном изучении курса лекций студенты знакомятся с методами анализа, осушки и очистки газов современными промышленными методами переработки углеводородных газов.

В курсе доступной форме изложен материал, который полно и системно освещает вопросы по данной дисциплине. Курс лекций рассчитан на студентов всех форм обучения, его информационное содержание достаточно для изучения дисциплины в объеме, предусмотренном стандартом ВО.

Составитель: д.х.н., профессор кафедры химии ДГТУ Султанов Ю.М.

Рецензенты: к.х.н., доцент кафедры химии ДГТУ Гаджимурадова Р.М.,  
к.х.н., доцент Дагестанского Государственного  
университета Народного Хозяйства Джамалова С.А.

Печатается по решению Ученого совета ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет» от \_\_\_\_\_ 2022 г.

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
ЛЕКЦИЯ №1. Сырье и продукция газоперерабатывающей промышленности.....	5
ЛЕКЦИЯ № 2. Холодильные циклы, используемые при переработке природного газа .....	17
ЛЕКЦИЯ №3. Технологические установки сепарации пластовой смеси .....	26
ЛЕКЦИЯ № 4. Процессы осушки природного газа .....	33
ЛЕКЦИЯ №5. Процессы очистки природного газа от кислых компонентов.....	48
ЛЕКЦИЯ №6. Технологические установки низкотемпературного отбензинивания газов .....	67
ЛЕКЦИЯ №7. Процессы абсорбционного и адсорбционного отбензинивания газов .....	74
ЛЕКЦИЯ №8. Стабилизация газовых конденсатов.....	85
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	94

## ВВЕДЕНИЕ

Газоснабжение на основе газа, получаемого из угля, существует более 150 лет. Однако только последние 30 лет промышленность природного газа стала играть существенную роль в мировой энергетике. В это время темпы ее развития намного превосходили темпы освоения других энергоресурсов, что связано с четырьмя преимуществами природного газа как топлива. Это, во-первых, эффективность газопроводного транспорта, который экономичен для подачи как больших, так и малых объемов энергии. Третье преимущество состоит в легкости регулирования горения и высокой эффективности использования. Четвертое заключается в том, что горение газа не загрязняет атмосферу. Исключение - газы, содержащие сероводород, который удаляется до их использования

Без обширного использования углеводородных газов, невозможно эффективное развитие важнейших отраслей промышленности, особенно таких как, цветная и черная металлургия, металлообрабатывающая, цементная, химическая и нефтехимическая, нефтеперерабатывающая, машиностроение и многие другие. Большое количество природного газа используется в коммунальном хозяйстве.

Природный газ широко используется, т.к. имеет сравнительно дешевую стоимость, простую трубопроводную транспортировку и распределения. Применение природного газа способствует увеличению производительности труда, автоматизации технологических процессов, повышению качества и снижению стоимости выпускаемой продукции. Основное преимущество газового топлива — это повышение санитарно-гигиенического уровня производства, улучшение условий быта населения, очистка воздушного бассейна.

Использование углеводородных газов в такой промышленности, как химическая, позволяет увеличить производство ценных химических веществ (синтетических волокон, каучука, спиртов и других).

Рост добычи газа, особенно на газоконденсатных месторождениях, вызывает развитие переработки газовых конденсатов, количество которых уже велико и продолжает возрастать с каждым днем.

Увеличение добычи природного газа принципиально изменит топливный баланс страны и улучшит экономические показатели развития экономики. В настоящее время совершенствуются технологии переработки углеводородных газов.

Цель курса лекций «Технология углеводородных газов» - обобщение данных по технологии различных процессов переработки углеводородных газов.

## **ЛЕКЦИЯ №1. Сырье и продукция газоперерабатывающей промышленности**

При общих разведанных запасах природного газа 130-140 трлн. м<sup>3</sup> мировая добыча сейчас составляет 2,2 трлн. м<sup>3</sup> в год, в том числе в России более 500 млрд. м<sup>3</sup> в год. Наиболее крупными месторождениями природного газа в России являются газовые и газоконденсатные месторождения Западной Сибири, Заполярья, Астраханской и Оренбургской областей.

### **1.1. Характеристика сырья газопереработки**

Сырьем газоперерабатывающих заводов является пластовая смесь газовых и газоконденсатных месторождений, состоящая в общем виде из природного газа, газового конденсата, пластовой воды и механических примесей. Назначение газоперерабатывающих заводов – разделение пластовой смеси с последующей переработкой газа и конденсата с применением абсорбционных, адсорбционных, ректификационных, термокаталитических и других процессов.

Природные газы характеризуются высоким содержанием метана (67-99% об.), содержание тяжелых углеводородов C<sub>5+</sub> в них невелико (от полного отсутствия до 6% об.). Большинство газов содержит 1-5% об. неуглеводородных компонентов – азота, диоксида углерода, сероводорода, сероорганических соединений и др. Газы трех крупных газоконденсатных месторождений - астраханского, оренбургского и карачаганакского – содержат большое количество сероводорода, поэтому одной из основных целей их переработки является производство серы.

Газ многих месторождений выносит газовый конденсат, содержащий в основном углеводороды C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> в количестве 5-400 г/м<sup>3</sup> газа. Газовые конденсаты выкипают в интервале температур от 25 до 360°C и выше, при этом некоторые конденсаты имеют повышенную температуру начала

кипения (103-210°C), а некоторые – пониженную температуру конца кипения (197-234°C). Газовые конденсаты являются существенным ресурсом углеводородного сырья. Их суммарная добыча в России составляет 25-28 млн. т в год, что в среднем соответствует примерно 40 г на 1 м<sup>3</sup> добываемого газа.

## **1.2. Классификация продуктов газопереработки**

Разделение пластовой смеси газоконденсатных месторождений на фракции производится на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) и газопромысловых установках (ГПУ). Согласно принятой классификации продукция ГПЗ и промысловых установок подразделяется на 5 групп.

В первую группу входят газовые смеси, используемые как топливо (природный газ). Их основным компонентом является метан. Эти газы содержат также несколько процентов других углеводородов, диоксид углерода, азот и незначительные количества сернистых соединений. Содержание последних регламентируется отраслевым стандартом ОСТ 51.40-93 и техническими условиями. Одним из основных отличий продукции этой группы является то, что концентрация отдельных углеводородов в ней не регламентируется. Следует отметить, что незначительное количество природного газа используется как сырье для производства аммиака, метанола и других химических продуктов.

Вторая группа включает в себя газообразные технически чистые углеводороды и гелий, а также газовые смеси с заданным составом. Эти продукты, как правило, используются для специальных целей.

Третья группа объединяет жидкие углеводороды, в том числе широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ), смеси сжиженных пропана и бутанов и т.д. Общим признаком этой группы является то, что в жидком состоянии при 20°C эти углеводороды находятся при определенном избыточном давлении.

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

К пятой группе относятся твердые продукты – технический углерод, сера.

### **1.3. Показатели качества продукции газопереработки**

Параметры, влияющие на потребительские свойства продуктов, включая способы их доставки к потребителям, принято называть показателями качества. Практически на все виды продукции установлены показатели качества, которые зафиксированы в государственных общероссийских стандартах (ГОСТ), отраслевых стандартах (ОСТ), технических условиях (ТУ) и стандартах предприятий (СТП).

ГОСТы, как правило, устанавливаются на продукты, производимые и потребляемые несколькими отраслями экономики. ОСТы регламентируют показатели качества продукции одной отрасли. Государственные и отраслевые стандарты устанавливают показатели качества на срок 5 лет. Разработка новой редакции стандартов производится с учетом развития техники и технологии и потребности в отдельных продуктах. Технические условия (ТУ), как правило, отражают договоренность отдельных предприятий с производителем продукции. В отличие от стандартов ТУ устанавливаются на неограниченный срок и могут изменяться в любое время с взаимного согласия поставщика и потребителя.

Общими принципами установления показателей качества продукции газопереработки являются:

- обеспечение бесперебойной подачи к потребителям;
- рациональное использование ресурсов сырья;
- возможность контроля в условиях производства и потребления;
- отсутствие показателя, вытекающего как производное из других показателей;



- выражение показателя через конкретные числа. Здесь имеется в виду недопустимость в стандартах и ТУ выражений, толкование которых может быть воспринято по-разному.

Установленные на те или иные продукты показатели качества наряду с потребительскими свойствами в косвенной форме отражают также уровень развития техники и технологии в данной отрасли. Например, при проектировании ныне действующих ГПЗ концентрация  $H_2S$  в товарном газе по ОСТ 51.40 - 93 установлена не более  $20 \text{ мг/м}^3$ . Это связано с тем, что в настоящее время более глубокая очистка газа от  $H_2S$  сопряжена со значительными дополнительными затратами. В настоящее время на крупнейших ГПЗ (Астраханский и Оренбургский) достигается очистка газа от  $H_2S$  до его остаточного содержания в газе  $5-10 \text{ мг/м}^3$  практически при тех же эксплуатационных затратах, что и при очистке по требованиям отраслевого стандарта. Следовательно, при разработке новой редакции ОСТ возможно установление новых норм по содержанию  $H_2S$  в товарном газе.

Однако в этом случае ряд старых установок по очистке газа от сероводорода не мог бы обеспечить очистку газа в соответствии с новыми требованиями. Для достижения на них более тонкой очистки газа от  $H_2S$  потребовалась бы их реконструкция, что связано с большими капитальными вложениями. Поэтому установление более жестких требований на качество газа может быть отражено в технологическом регламенте соответствующей установки.

Одной из особенностей ГПЗ является изменение состава перерабатываемого в них сырья в зависимости от пластовых параметров газового или газоконденсатного месторождения. Ввиду этого для ряда основных видов продукции не регламентируется компонентный состав как показатель качества. К таким продуктам можно отнести товарный газ и газовый конденсат, а также моторные топлива, получаемые при переработке конденсата. Кроме того, отдельные показатели этих

продуктов устанавливаются в широком диапазоне. Благодаря этому удается произвести переработку газожидкостных смесей с получением товарной продукции при относительно низких эксплуатационных затратах.

Следует отметить, что изменение состава пластовой смеси в первую очередь отражается на показателях сырья, поставляемого с нефтяных, газоконденсатных или газовых месторождений на ГПЗ. К примеру, с газоконденсатного месторождения на ГПЗ в качестве сырья подаются нестабильный конденсат и отсепарированный газ. Со снижением пластового давления, а также при изменении режима промысловых установок изменяются составы нестабильного конденсата и газа. Практически эти изменения происходят непрерывно. Поэтому установление в ТУ таких показателей, как температура начала и конца кипения, плотность, давление насыщенных паров, компонентный состав и т.д., сделали бы соблюдение требований ТУ невозможным. Учитывая изложенное, в ТУ на сырье, поставляемое с месторождений на ГПЗ, должны устанавливаться такие показатели, как содержание в сырье механических примесей, различных ингибиторов, воды и т.д. Перечисленные показатели отражают эффективность работы промыслового оборудования. Воздействуя на ряд режимных показателей, можно поддерживать эти показатели на определенном уровне.

Разработка и внедрение ГОСТ, ОСТ и ТУ способствовали усовершенствованию технологических схем и процессов переработки углеводородных смесей, в ряде случаев был осуществлен переход на типовые схемы обработки сырья. Это создало возможность изготовления оборудования в блочно-комплектном варианте. Однако единых международных норм на содержание сероводорода, сероорганических соединений, диоксида углерода, азота, воды, механических примесей и т.д. не существует. Величина допустимых концентраций этих веществ в разных

странах устанавливается в зависимости от уровня развития техники и технологии обработки газа и от объектов его использования.

#### **1.4. Требования к качеству товарных газов**

Основной продукцией промышленных и заводских установок по переработке газа является товарный газ, используемый в основном в качестве топлива. Как правило, потребители товарного газа находятся на большом расстоянии от районов расположения ГПЗ. Поэтому обеспечение бесперебойной подачи газа к потребителям является определяющим при разработке документов, регламентирующих его качественные показатели. Наряду с этим от показателей качества газа в значительной степени зависят также капиталовложения на установки промышленной и заводской обработки газа и эксплуатационные расходы на них.

В настоящее время газы, подаваемые в магистральные газопроводы, отвечают требованиям ОСТ 51.40-93. При установлении показателей качества газов за основу взяты следующие условия:

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

Основные показатели качества газов, подаваемых в магистральные газопроводы: точки росы по воде и углеводородам, содержание сероводорода, меркаптанов, механических примесей. Точки росы газа по воде и углеводородам обеспечивает надежность бесперебойной подачи газа к потребителям в однофазном состоянии. Точка росы по углеводородам, кроме того, обуславливает извлечение из газа части тяжелых

углеводородов, что способствует рациональному использованию ресурсов природных и нефтяных газов. Из сернистых соединений в ОСТ указаны только  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптаны (тиолы). Поскольку в природных газах ряда месторождений наряду с  $\text{H}_2\text{S}$  и меркаптанами содержатся также другие сернистые соединения ( $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  и др.), рекомендуется при разработке новой редакции ОСТ установить общее количество всех серосодержащих компонентов в газе. Важным показателем газа, влияющим на надежность работы газоперекачивающих агрегатов и износ трубопроводов, является содержание механических примесей. Исходя из опыта эксплуатации газотранспортных систем, оно должно составлять не более 3 мг на  $1 \text{ м}^3$  газа.

До середины 70-х годов в отрасли отсутствовал стандарт, регламентирующий показатели транспортируемого газа. В результате этого в ряде случаев для одних и тех же условий при подготовке газа применялись разные технологические схемы и процессы, что приводило к удлинению сроков проектирования и строительства объектов промышленной и заводской обработки газа. Разработка отраслевого стандарта на качество газа, подаваемого в магистральные газопроводы, позволила унифицировать ряд технологических схем и оборудования установок промышленной и заводской обработки газа и осуществить переход на индустриальные методы строительства объектов газовой промышленности.

Товарный природный газ, помимо использования в качестве коммунально-бытового топлива (качество регламентируется ГОСТ 5542-87 "Газы природные промышленного и коммунально-бытового назначения"), начинает в последнее время все более широко использоваться в качестве моторного топлива для двигателей внутреннего сгорания. Газ для автомобилей выпускается по ГОСТ 27577-87 "Газ природный топливный сжатый для газобаллонных автомобилей". По этому стандарту регламентируются следующие показатели: объемная теплота сгорания, относительная плотность по воздуху, расчетное октановое число (не менее 105 пунктов по моторному методу),

содержание сероводорода, меркаптановой серы, механических примесей, негорючих компонентов, паров воды. В ряде случаев для двигателей внутреннего сгорания используется сжиженный природный газ (метан).

### **1.5. Показатели качества ШФЛУ - широкой фракции легких углеводородов**

ШФЛУ является сырьем для производства сжиженного газа. При переработке ШФЛУ получают также стабильный газовый конденсат или газовый бензин и газ низкого давления. Последний, как правило, используют на собственные нужды. Нормами установлены три марки ШФЛУ (А, Б, В). Техническими требованиями к качеству ШФЛУ разных марок, получаемых при переработке попутного нефтяного газа, устанавливаются: углеводородный состав ( $C_1$ - $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ - $C_5$ ,  $C_{6+}$ ), содержание сернистых соединений, внешний вид. Содержание легких углеводородов – метана и этана – ограничивают, чтобы снизить давление насыщенных паров ШФЛУ. Это связано с условиями ее транспортирования и хранения (предупреждение образования газовых пробок и уменьшение потерь от испарения). Содержание гексана и высших углеводородов регламентируется с учетом целей переработки ШФЛУ.

### **1.6. Показатели качества сжиженных углеводородных газов**

Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления выпускаются согласно ГОСТ 20448-90 имеют следующие марки: СПБТЗ – смесь зимняя техническая пропана и бутана, СПБТЛ – смесь летняя техническая пропана и бутана, БТ – бутан технический. Сжиженные газы используются также в качестве моторного топлива для автомобилей. В соответствии с ГОСТ 27578-87 выпускаются марки ПА – пропан автомобильный и ПБА – пропан-бутан автомобильный. Основные показатели качества сжиженных газов: массовая доля компонентов ( $C_1$ - $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ), жидкий остаток ( $C_{5+}$ ), давление насыщенных

паров (при 45°C и при – 20°C), содержание сернистых соединений. Содержание углеводородов C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> в сжиженных газах ограничивают, чтобы свести к минимуму потери при транспортировании и хранении. Содержание пентана и высших углеводородов устанавливают с точки зрения полного испарения сжиженного газа как топлива без его жидкого остатка в бытовых баллонах.

### **1.7. Показатели качества стабильного конденсата**

Газовый конденсат, выделенный из пластовой смеси, подлежит стабилизации с целью снижения давления насыщенных паров и уменьшения потерь при транспортировании, хранении и дальнейшей переработке. Согласно ОСТ 51.65-80 для товарных конденсатов устанавливают две группы: I – для установок стабилизации конденсата; II – для промыслов. Основные показатели качества стабильного конденсата: температура начала кипения, давление насыщенных паров (в летний и зимний период), массовая доля воды, механических примесей, хлоридов, сернистых соединений, плотность. Нормы на содержание воды и механических примесей в конденсате устанавливают исходя из требований нормального хранения и перекачки продукта, а также с учетом его дальнейшей переработки. Для полной оценки товарных качеств конденсатов необходимо также определять фракционный состав, содержание ароматических углеводородов и высококипящих парафинов, температуру застывания и т.д.

Для оценки возможности получения из конденсатов отдельных марок моторных топлив установлена их единая технологическая классификация по отраслевому стандарту ОСТ 51.56-79. Согласно этой классификации конденсаты анализируются по следующим показателям: давление насыщенных паров, содержание серы, фракционный состав, содержание ароматических углеводородов и парафинов, температура застывания.

По содержанию общей серы конденсаты подразделяют на три класса:

I- бессернистые и малосернистые с массовой долей общей серы не более 0,05%. Эти конденсаты не нуждаются в очистке от сернистых соединений;

II- сернистые с содержанием общей серы от 0,05 до 0,8%. Необходимость очистки конденсатов этого класса и их дистиллятных фракций в каждом конкретном случае решается в зависимости от требований;

III- высокосернистые с содержанием общей серы выше 0,8%. Включение узла очистки от сернистых соединений в схемы переработки этих конденсатов обязательно.

По массовой доле ароматических углеводородов в газовых конденсатах они разделяются на три типа:  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  (содержат более 20, 15-20 и менее 15% ароматических углеводородов соответственно).

По содержанию парафиновых углеводородов нормального ряда во фракции с началом кипения выше 200°C и возможности получения топлива для реактивных двигателей, зимних дизельных видов топлива и жидких парафинов газовые конденсаты разделяются на четыре вида –  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  и  $H_4$ :

$H_1$  - высокопарафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200-320°C содержание комплексобразующих составляет не менее 25% мас.;

$H_2$  - парафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200-320°C содержание комплексобразующих составляет 18-25% мас.;

$H_3$  - малопарафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200-320°C содержание комплексобразующих составляет 12-18% мас.;

$H_4$  - беспарафинистые, содержащие в дизельной фракции менее 12% мас. комплексобразующих.

По фракционному составу конденсаты делят на три группы  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$ :

$\Phi_1$  – конденсаты облегченного фракционного состава, содержащие бензиновые фракции не менее 80% мас., выкипающие не выше 250°C;

$\Phi_2$  – конденсаты промежуточного фракционного состава, к.к. которого находится в пределах температур 250-320°C;

$\Phi_3$  – конденсаты с концом кипения выше 320°C.

Таким образом, для газового конденсата устанавливается шифр технологической характеристики (например,  $IA_3H_1\Phi_3$ ), по которому определяется целесообразное направление его переработки.

Основными продуктами переработки стабильных газовых конденсатов являются автомобильные бензины различных марок, дизельные топлива и котельные топлива (при переработке конденсатов с к.к. выше  $350^{\circ}C$ ).



## **ЛЕКЦИЯ №2. Холодильные циклы, используемые при переработке природного газа**

Холодильные циклы в основном применяют в процессах извлечения из природного газа этана и более тяжелых углеводородов, для которых требуются отрицательные температуры. Используют холодильные циклы, основанные на джоуль-томсоновском эффекте дросселирования газа, изоэнтропийном расширении газа, испарении жидкостей.

Принцип охлаждения - отвод тепла от какого-либо тела на температурном уровне ниже температуры окружающей среды и передача его в окружающую среду. При этом согласно второму началу термодинамики требуется затратить работу, которая для цикла будет равна:

$$L = Q_1 - Q_2,$$

где  $L$  - работа, затрачиваемая на сжатие газа в адиабатном процессе (отсутствует теплообмен с окружающей средой);  $Q_1$  - отвод тепла от системы на верхнем температурном уровне (в окружающую среду);  $Q_2$  - подвод тепла на нижнем температурном уровне - холодопроизводительность цикла. Из уравнения следует, что количество тепла, отводимое на высоком температурном уровне, равно сумме холодопроизводительности и затраченной работы. Коэффициент полезного действия холодильного цикла

$$\eta = Q_2/L.$$

### **2.1. Холодильные циклы, основанные на использовании эффекта дросселирования газа**

Дросселирование - это процесс снижения давления газа или жидкости при прохождении через суженное отверстие (вентиль, клапан) и отсутствии теплообмена с окружающей средой. Процесс характеризуется постоянством энтальпии:  $H_1 = H_2$ . Дросселирование реального газа практически всегда сопровождается резким понижением температуры потока. Этот эффект получил название джоуль-томсоновского. Простейший вариант

технологической схемы холодильного цикла с дросселированием газа, использующий этот эффект, приведен на рис. 1. Для данного цикла холодопроизводительность равна:

$$Q_2 = H_4 - H_5 = H_1 - H_3,$$

где  $H_1-H_5$  - энтальпии потоков;  $Q_2$  - отвод тепла от какого-либо потока;  $Q_1$  - передача тепла посредством водяного или воздушного теплообменного аппарата в окружающую среду. Из уравнения следует, что холодопроизводительность цикла зависит только от разности энтальпий прямого и обратного потоков газа на теплом конце теплообменника.

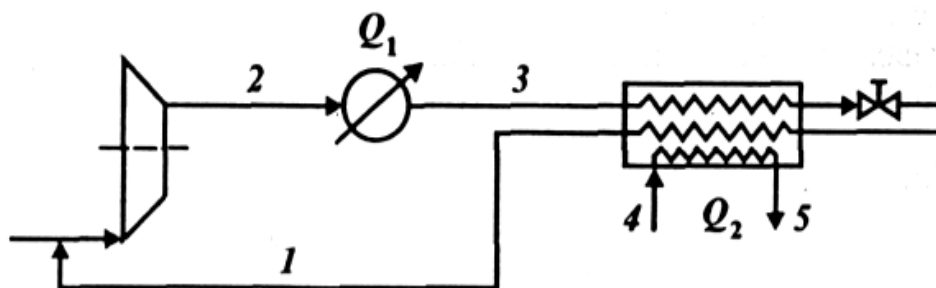


Рис. 2.1. Схема холодильного цикла с однократным дросселированием

Наиболее часто эффект Джоуля-Томсона используется, когда в качестве холодильного агента выступает непосредственно газ (например, природный), подвергающийся сжижению или разделению. При этом, в случае разделения газа цикл разомкнутый, при сжижении газа цикл может быть и замкнутым и разомкнутым. Пример такого цикла приведен на рис. 2. В процессе дросселирования газа понижается температура и появляется жидкая фаза, которая, в случае охлаждения природного газа, обогащена высококипящими компонентами.

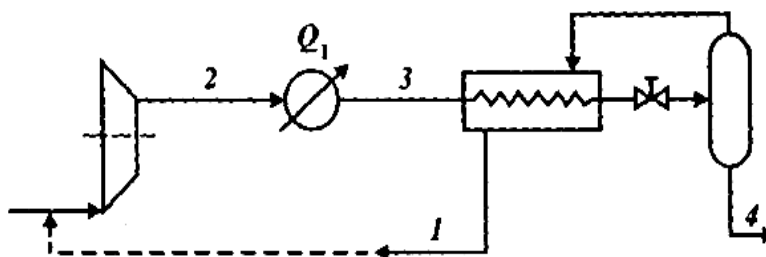


Рис. 2.2. Схема использования эффекта Джоуля-Томсона при разделении природного газа

Холодопроизводительность цикла на рис. 2 равна

$$Q_2 = H_1' - H_3,$$

где  $H_1'$  - энтальпия газа, по количеству и составу соответствующего точке 3, а по температуре и давлению - точке 1.

## 2.2. Холодильные циклы, основанные на испарении жидкости

Принцип охлаждения основан на изменении температуры кипения вещества при изменении давления. Отвод тепла от конденсируемого хладагента производится при высоком давлении на высоком температурном уровне, а подвод - при его испарении под низким давлением. Пример технологической схемы одноступенчатой установки, использующей испарение холодильного агента, приведен на рис. 3.

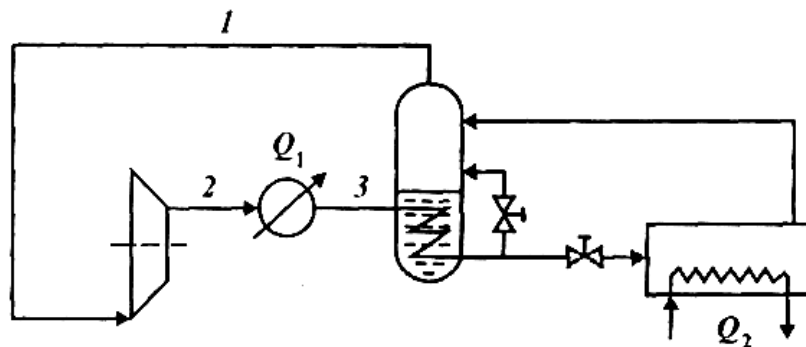


Рис. 2.3. Схема одноступенчатой холодильной установки с испарением хладагента

Сжатый хладагент конденсируется в водяном или воздушном теплообменнике, поступает в емкость, где переохлаждается в змеевике частью сдросселированного хладагента, затем дросселируется и поступает в испаритель, где производится охлаждение какого-либо потока. Холодопроизводительность такого цикла, так же как и предыдущих, определяется разностью энтальпий потоков в точках 1 и 3. Как правило, эти циклы имеют две или три ступени охлаждения и сжатия.

Циклы, основанные на испарении жидкости, часто используются для предварительного охлаждения в циклах, использующих эффект Джоуля-

Томсона или изоэнтропийное расширение. Для получения низких температур может быть использован каскадный холодильный цикл, который состоит из нескольких циклов, изображенных на рис. 3, с разными веществами в качестве хладагентов. В первом цикле хладагентом обычно является пропан или аммиак. Во втором - этилен (этан), который конденсируется в пропановом испарителе. Этилен, испаряясь, конденсирует в третьем цикле метан, и так далее. Каскадные холодильные циклы являются довольно эффективными с точки зрения затрат энергии, однако требуют много оборудования, а также высоких капитальных и эксплуатационных затрат.

### 2.3. Циклы, основанные на использовании изоэнтропийного расширения газа

Изоэнтропийное (адиабатное) расширение газа является процессом с отводом работы на сторону при отсутствии теплообмена. Близкий к изоэнтропийному процесс осуществляется в детандерах. Отклонение от изоэнтропийного процесса характеризуется так называемым адиабатическим к.п.д.:

$$\eta = \Delta H_{\text{д}} / \Delta H_{\text{ад}},$$

где  $\Delta H_{\text{д}}$  - изменение энтальпии в действительном процессе в детандере;  $\Delta H_{\text{ад}}$  - изменение энтальпии в изоэнтропийном процессе. В современных турбодетандерах адиабатический к.п.д. достигает 0,85-0,87.

Один из вариантов технологической схемы с детандером приведен на рис. 4.

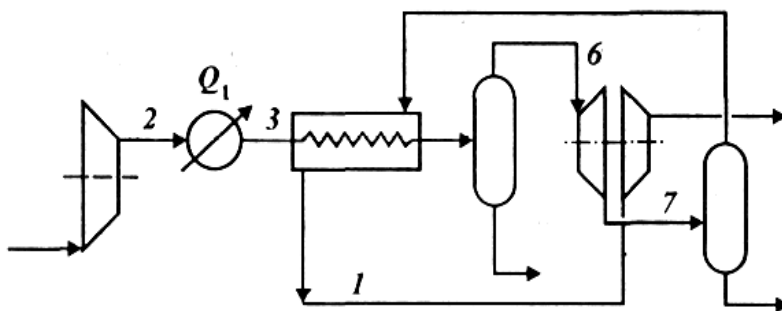


Рис. 2.4. Схема холодильного цикла с турбодетандером

В данной схеме работа, получаемая при расширении газа в турбодетандере, передается турбокомпрессору, находящемуся на одном валу с турбодетандером (турбодетандерный агрегат), сжимающему газ низкого давления. Холодопроизводительность такого цикла

$$Q_2 = H_1' - H_3 + \Delta H_{\text{тд}},$$

где  $\Delta H_{\text{тд}}$  - разность энтальпий потока на входе и выходе турбодетандера.

Из уравнения следует, что холодопроизводительность детандерного цикла выше, чем у дроссельного на  $\Delta H_{\text{тд}}$ . Кроме того, затраты работы в детандерном цикле ниже на величину, вырабатываемую турбодетандером.

Для предварительного охлаждения газа в циклах с дросселированием или с детандерами часто используются циклы с испарением жидкости (чаще всего пропановые). Затраты энергии в холодильных циклах, использующих эффект Джоуля-Томсона или изэнтропийное расширение перерабатываемого газа, значительно зависят от давления сырьевого газа и давления отбензиненного (товарного) газа. В ряде случаев давление сырьевого газа достаточно высокое и его не требуется сжимать перед подачей на переработку, но товарный газ требуется дожимать для подачи в магистральный газопровод. В этом случае затрачиваемая работа будет зависеть от перепада давлений в дожимном компрессоре, а отвод тепла в окружающую среду ( $Q_1$ ) будет производиться в конечном (после компрессора) холодильнике. В случаях, когда имеется свободный перепад давлений между сырьевым и товарным газом (не требуется дожатие последнего, так как он используется в близлежащем регионе), применение турбодетандерных и дроссельных циклов наиболее эффективно.

#### **2.4. Холодильные циклы на многокомпонентном холодильном агенте**

В последние годы для сжижения природного газа получил применение холодильный цикл на многокомпонентном холодильном агенте. Принцип охлаждения такой же, как при испарении индивидуальных веществ, отличие

в переменной температуре кипения. Холодопроизводительность данного цикла определяется по уравнению

$$Q_2 = H_1 - H_3.$$

Затраты энергии в холодильных циклах на смешанном холодильном агенте примерно такие же, как и в каскадном холодильном цикле, но он отличается от последнего простотой, значительно меньшим количеством оборудования (один компрессор) и соответственно меньшими капитальными вложениями. Холодильный агент представляет собой смесь углеводородов и азота. Отдельные фракции смеси, испаряющейся на различных температурных уровнях, позволяют получать холод в широком диапазоне температур.

Холодильный цикл на смеси имеет много модификаций. Наиболее простым в аппаратном оформлении является цикл с одноступенчатым дросселированием хладагента (Prico), представленный на рис. 5.

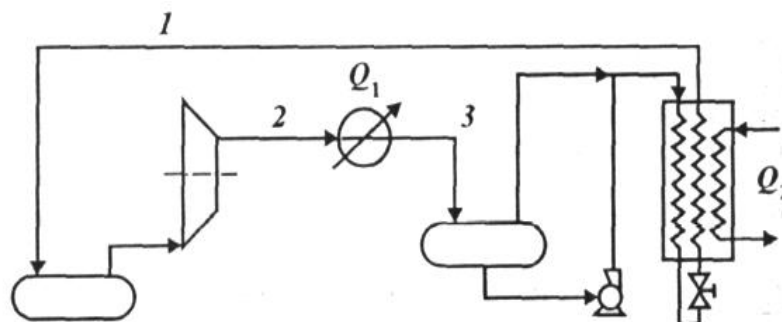


Рис. 2.5. Схема холодильного цикла Prico

Холодильный агент после сжатия в компрессоре охлаждается и частично конденсируется в водяном или воздушном холодильнике и затем поступает в сепаратор. Далее хладагент охлаждается, конденсируется и переохлаждается одновременно с природным газом в основном теплообменнике. Сжиженный хладагент дросселируется до низкого давления и после испарения в основном теплообменнике поступает на сжатие в компрессор.

Холодильные циклы на смеси углеводородов особенно эффективны, когда требуется получать холод в широком диапазоне температур, например,

при сжижении природного газа. Если требуется холод в узком диапазоне температур, например, в схемах извлечения этана, лучше применять каскадные холодильные циклы пропан-этилен (этан) или детандерные агрегаты.

## **2.5. Сжатие газов низкого давления**

Дожимные компрессоры используются для повышения давления газов на входе на ГПЗ и выходе из него. Наряду с этим производится также дожатие промежуточных потоков (газов дегазации, деметанизации, деэтанации и т.д.). Для этой цели могут быть использованы как дожимные компрессоры, так и эжекторы. Последние обычно применяются при больших избыточных давлениях основных сырьевых потоков и в тех случаях, когда газы по параметрам не отвечают требованиям соответствующих ступеней компрессора.

Для повышения давления газа в качестве газоперекачивающих агрегатов применяются поршневые газомотокомпрессоры и центробежные нагнетатели с приводом от газовой турбины и электродвигателя.

Поршневые компрессоры отличаются высоким к.п.д. (до 90%), низкими эксплуатационными расходами и большим диапазоном значений расхода и плотности газа. Недостатками этих компрессоров считаются повышенная удельная металлоемкость и низкая механическая надежность.

Центробежные компрессоры отличаются большой надежностью и меньшими удельными металлозатратами. Основными недостатками этих машин являются их низкий к.п.д. и снижение эффективности работы при изменении плотности газа, подаваемого в компрессоры.

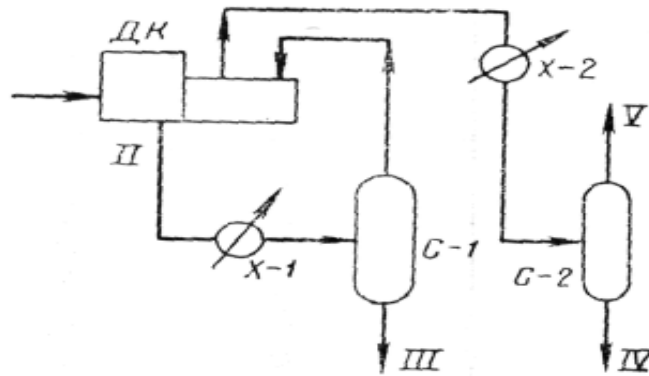


Рис. 2.6. Принципиальная схема двухступенчатого компримирования газа:  
 ДК - дожимной компрессор; С-1, С-2 — сепараторы; Х-1, Х-2 - холодильники;  
 I - газ низкого давления; II, V- газ после I и II ступеней дожатия соответственно;  
 III, IV - смесь жидких углеводородов

Сырьевой газ после прохождения входного сепаратора поступает в 1-ю ступень компрессора. Дожимная компрессорная станция включает машинный зал, блок охлаждения и сепарации газа, систему циркуляции воды, используемой для охлаждения газа и компрессора, и блок регенерации отработанных масел.

Число ступеней сжатия зависит как от характеристики газоперекачивающего агрегата, так и от конечного значения давления газа.

Назначение входного сепаратора - отделение от газа механических примесей и капельной жидкости. После I ступени дожатия газ при необходимости охлаждается, при этом часто происходит конденсация воды и тяжелых углеводородов. Газ после отделения от образовавшейся жидкой фазы поступает во II ступень дожатия. Затем газ охлаждается, сепарируется и подается по назначению. Жидкая фаза, отводимая с низа сепараторов, после отделения от воды подается на установку фракционирования.

При дожатии газов, прошедших низкотемпературную переработку, между ступенями дожатия не происходит конденсация тяжелых углеводородов. В этом случае сепаратор С-2 служит как маслоуловитель.

На практике, как правило, бывают известны состав сырьевого газа, его давление и температура, а также требуемая степень сжатия, которая характеризует отношение давлений после и до компрессии. В этом случае



расчет процесса сжатия включает в себя определение потребной мощности привода компрессора, числа ступеней дожатия, температуры потока после ступени дожатия, состава жидкой и газовой фаз, образовавшихся при дожатии газа, а также плотности и объема газа после дожатия. Подбираются необходимые холодильники, сепараторы и другое вспомогательное оборудование компрессорного цеха.

## **ЛЕКЦИЯ №3. Технологические установки сепарации пластовой смеси**

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

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

### **3.1. Гравитационные сепараторы**

Осаждение дисперсных частиц в гравитационных сепараторах происходит под действием силы тяжести. Гравитационные сепараторы бывают горизонтальными, вертикальными и шарообразными. Общим для них является наличие отстойной (осадительной) зоны. Наиболее широко распространены на установках сепарации пластовой смеси горизонтальные трехфазные сепараторы, одна из упрощенных конструкций которых приведена на рис. 3.1.

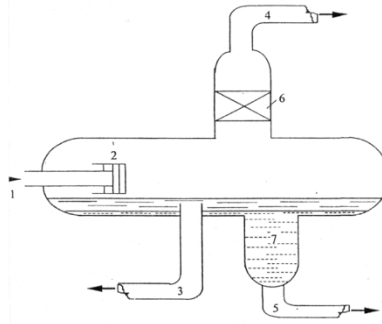


Рис. 3.1. Горизонтальный трехфазный сепаратор:

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

Трехфазным сепаратор называется потому, что продуктами являются отсепарированный газ, углеводородный газовый конденсат и пластовая вода с механическими примесями. Кроме осадительной зоны, в гравитационных сепараторах имеются входная зона (отбойные пластины) и выходная (улавливающая) зона. В последней устанавливают каплеулавливающий сетчатый пакет или центробежные устройства для отделения унесенных капель жидкости от газа. Из гравитационного сепаратора имеются выходы газового конденсата и загрязненной механическими примесями пластовой воды. Газовый конденсат затем направляют на обезвоживание и обессоливание и далее на переработку, а загрязненная пластовая вода подвергается очистке от механических примесей и углеводородов и затем обычно закачивается обратно в пласт.

Конкретная конструкция гравитационных сепараторов выбирается с учетом таких факторов, как производительность по газу, давление, количество в газе механических примесей, требуемая степень очистки и др.

### 3.2. Инерционные сепараторы

Инерционные сепараторы представляют из себя аппараты, заполненные насадками с развитой удельной поверхностью контакта (от 10 до 500 м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>). Улавливание капель из потока газа происходит за счет их удара о

поверхность насадки и резких многократных поворотов потока газа в каналах самой насадки.

В качестве насадки применяют кольца Рашига, многослойные жалюзи из пластин или уголков, а также сетчатые пакеты из рукавной, чулочной-вязанной сетки, изготовленной из проволоки диаметром 0,25 мм. Степень улавливания капель такими сепараторами достигает 99%. Примером сетчатого инерционного сепаратора может служить сетчатый отбойный пакет 6 на рис. 1, а жалюзийного - отбойные пластины 2 на том же рисунке.

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

### **3.3. Центробежные сепараторы**

Центробежные сепараторы используют для отделения жидкости от газа центробежные силы, возникающие в предварительно закрученном потоке газа.

Существует два типа центробежных сепараторов, различающихся устройством, закручивающим поток, - циклонные и прямоточные (рис. 2, а и б). В первом случае поток газа входит в корпус сепаратора тангенциально (по касательной к боковой стенке аппарата) и завихряется вокруг центральной трубы, через которую отводится отсепарированный газ. Во втором случае вращательное движение потоку газа придает специальный завихритель. В обоих сепараторах капли жидкости отбрасываются к стенкам аппарата и стекают в сборники уловленной жидкости.

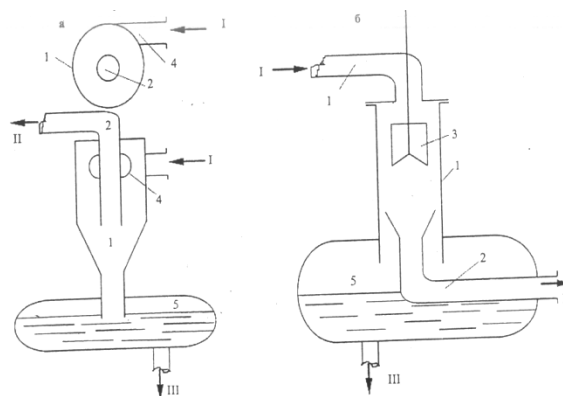


Рис. 3.2. Центробежные сепараторы пластовой смеси:

1- корпус; 2- газоотводная труба; 3 - завихритель; 4 - вход для газа в корпусе; 5 - сборники уловленной жидкости; I- пластовая смесь; II- отсепарированный газ; III - уловленная жидкость и механические примеси

Центробежные сепараторы имеют эффективность до 90-95% и поэтому используются на входных участках для предварительной очистки газа, особенно если газ содержит много механических примесей.

### 3.4. Фильтрующие сепараторы

Фильтрующие сепараторы используют для окончательной тонкой очистки газа от частиц жидкости диаметром 0,5-10 мкм, не уловленных другими типами сепараторов. Одна из разновидностей такого сепаратора показана на рис. 3. Сепаратор включает три зоны сепарации - входную 1, фильтрующие элементы 2 и каплеуловитель 3.

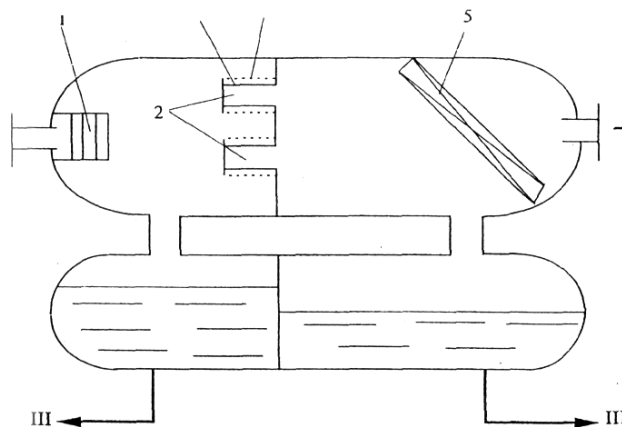


Рис. 3.3. Фильтрующий сепаратор

1- входная зона (отбойник); 2- фильтрующие элементы; 3 - каркас; 4 - фильтрующий материал; 5 - выходной сетчатый отбойник;

I - вход газа; II - отсепарированный газ; III - углеводородная жидкость

Фильтрующие элементы представляют собой перфорированный патрубок - каркас 3, на котором уложен фильтрующий слой - тонкое стекловолокно, при прохождении через слой которого капли коалесцируют (сливаются), укрупняются и стекают в сборник. Диаметр фильтрующих элементов обычно составляет от 50 до 100 мм, а отношение их длины к диаметру - 12-15. Число таких элементов рассчитывают по найденной расчетным путем потребной площади фильтрации для данного расхода газа, обычно оно составляет 30-50 штук.

### **3.5. Очистка газа от механических примесей**

Очистка природных газов от механических примесей осуществляется главным образом с помощью механических устройств. Различают методы сухой и мокрой газоочистки. Для сухой очистки применяются сухие пылеуловители: циклоны, осадительные аппараты и электрофильтры.

Действие циклона основано на использовании центробежной силы, возникающей вследствие ввода загрязненного газа с повышенной скоростью по касательной к аппарату и последующего его движения по спирали. Пыль, отбрасываемая центробежной силой к стенкам циклона, выводится через нижнее отверстие в бункер, а очищенный поток газа выходит по центральной трубе циклона. При большом количестве подлежащего очистке газа устанавливают группы циклонов по 4-8 штук. Применяются также циклоны батарейного типа, объединяющие в одном агрегате от нескольких десятков до сотен циклонов.

Осадительный аппарат представляет собой вертикальный или горизонтальный пустотелый цилиндр диаметром 0,5-1,5 м. Работа его основана на том, что в результате резкого уменьшения скорости движения газа частицы пыли под действием силы тяжести оседают на дно. При повышении давления в осадителе увеличивается плотность и вязкость газов и, следовательно, понижается скорость осаждения частиц. С

повышением температуры в пылеуловителе уменьшается плотность и возрастает вязкость газа, однако изменение вязкости влияет меньше, чем изменение плотности, так что в результате скорость осаждения увеличивается. Таким образом, оптимальными условиями осаждения твердых частиц в осадительном аппарате являются пониженное давление и повышенная температура.

Наиболее эффективная очистка газа от пыли достигается в электрофильтрах. Действие их основано на ионизации газа, т.е. расщеплении его молекул на положительно и отрицательно заряженные ионы, которые движутся к противоположно заряженным электродам. При повышении разности потенциалов между электродами до нескольких тысяч вольт кинетическая энергия ионов и электронов настолько возрастает, что при соударениях они расщепляют встречные молекулы на ионы и газ полностью ионизируется. При этом наблюдается слабое свечение газа ("корона") вокруг проводника, который носит название коронирующего электрода. Ионы, имеющие тот же знак, что и коронирующий электрод, движутся к другому, осадительному электроду, который обычно соединен с положительным полюсом. При движении в запыленном газе отрицательные ионы сообщают заряд пылинкам и увлекают их к осадительным электродам. Частицы пыли отдают свои заряды осадительному электроду и опускаются под действием собственной тяжести или сбрасываются при встряхивании. Электрофильтры работают только на постоянном электрическом токе высокого напряжения (40-75 кВ). Для повышения электропроводимости пыли и улучшения ее осаждения газ увлажняют. Имеются трубчатые и пластинчатые электрофильтры, степень очистки газа в них колеблется от 90 до 98%.

Мокрая газоочистка основана на тесном контакте потока запыленного газа с жидкостью (минеральным маслом). При этом твердые частицы удерживаются жидкостью. Для мокрой газоочистки применяют скрубберы, мокрые циклоны, вращающиеся промыватели и др. Скорость газа в

свободном сечении скруббера может быть равной 0,5-1,5 м/сек. Скрубберы этого типа относятся к аппаратам средней степени очистки (80-90%). Более эффективны барботеры с колпачковыми распределителями. Скорость газа в них не превышает 0,25-0,35 м/сек, и масло интенсивно перемешивается с газом. Образуется большой объем пены, поэтому аппараты получили название пенных. Устройство однополочного пенного аппарата показано на рис. 4.

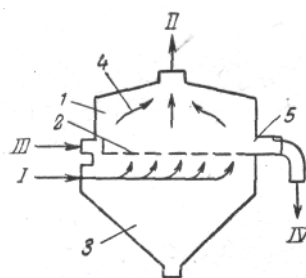


Рис. 3.4. Пенный аппарат

1 – корпус; 2 – колпачковый распределитель; 3 – бункер; 4 – приемная коробка;  
5 – сливная коробка; I – запыленный газ; II – очищенный газ; III, IV - масло

Пенные аппараты улавливают 98-99% пыли с диаметром частиц более 5 мкм и 75-80% - с размером частиц менее 5 мкм.



## ЛЕКЦИЯ №4. Процессы осушки природного газа

Все природные и нефтяные газы, добываемые из недр земли, насыщены парами воды, т.к. горные породы, содержащие газ или нефть, снизу подстилает пластовая вода. Влага, присутствующая в газе, осложняет его транспорт и переработку (коррозия, гидраты).

Температура, при которой происходит конденсация водяных паров, называется *точкой росы*. По ГОСТ точка росы газа не должна превышать +5<sup>0</sup> С. Точка росы соответствует максимальному содержанию водяных паров в газе при данном давлении.

Влагосодержание газа (абсолютная влажность) – масса водяных паров, находящихся в единице объема или в единице массы газа – г/м<sup>3</sup> или г/кг.

Относительная влажность – отношение фактического содержания водяного пара к массе насыщенного пара, который мог бы находиться в данном объеме при тех же t и P (в%).

При определении влажности природных газов с относительной плотностью по воздуху 0,6 пользуются уравнением Бюкачека

$$W = A/P + B$$

P – абсолютное давление газа, кг/см<sup>2</sup>;

A – коэффициент (влагосодержание идеального газа);

B – коэффициент, учитывающий отклонение реального газа от идеального;

A, B – данные по таблицам.

T <sup>0</sup> С	A	B
0	4,67	0,0418
2	5,4	0,0464
4	6,225	0,0515
10	9,39	0,0696
20	17,87	0,1120

Для природных газов, плотность которых больше, чем 0,6, вводится поправка на плотность  $K_1=W/W_{0,6}$

$W$ - абсолютная влажность исследуемого газа, г/м<sup>3</sup>;

$W_1$  – абсолютная влажность газа с  $d = 0,6$  г/м<sup>3</sup>.

Содержание влаги в газовых смесях зависит от минерализации пластовой воды, парами которой насыщается газ – поправочный коэффициент на соленость

$$K_2=W_c /W_n$$

$W_c$  – при насыщении газа парами соленой воды;

$W_n$  – при насыщении газа парами пресной воды.

$K_1$  и  $K_2$  могут быть меньше 1 или равны 1.

Обобщенное уравнение  $W=(A/P+B)*K_1*K_2$

Для практического определения содержания воды в газе имеется номограмма равновесного влагосодержания природного газа при 20<sup>0</sup>С и 760 мм.рт.ст. С увеличением плотности газа и содержания солей влагосодержание уменьшается при прочих равных условиях . Присутствие  $H_2S$  и  $CO_2$  в газе повышает влагосодержание природных газов, а  $N_2$  – снижает влагосодержание.

#### **4.1. Проблемы, обусловленные присутствием воды в газах**

##### **4.1.1. Коррозия технологического оборудования.**

Наличие влаги в газе приводит к тому, что могут протекать коррозионные процессы стального оборудования. Присутствие в газе кислых компонентов усугубляет процессы коррозии за счет образования сероводородной и угольной кислот.

##### **4.1.2. Гидратообразование.**

Присутствие воды в газах приводит при определенных условиях к образованию газовых гидратов. Процесс гидратообразования осложняется нарушением технологического режима эксплуатации газодобывающего объекта: повышается давление, снижается пропускная способность.

### Условия образования гидратов.

Газовые гидраты – кристаллические соединения, которые могут существовать в стабильном состоянии, являясь химическими соединениями. По внешнему виду гидраты напоминают сухой лед, их можно рассматривать как твердые растворы (имеют К равновесия).

Образуются при наличии воды в жидкой фазе. Схема образования гидрата: молекулы воды с помощью водородных связей образуют объемный каркас. Каркас может быть образован из 46 молекул воды и содержит 8 полостей или 136 молекулами воды и содержит 16 малых и 8 больших полостей. В полостях этого каркаса располагаются молекулы газа, способные образовывать гидраты ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_2$ ,  $i\text{-C}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ), а углеводороды, молекулы которых больше молекулы  $i\text{-C}_4$ , не могут проникать внутрь каркаса и не образуют гидратов. Степень заполнения каркаса молекулами гидратообразующих газов определяется для данного состава газа давлением и температурой. Кристаллы гидратов зарождаются на границе раздела фаз – «газ-вода». Гидраты метана, этана, диоксида углерода и сероводорода имеют формулу  $\text{M} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , для пропана  $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Гидраты индивидуальных углеводородов сравнительно легко распадаются на газ и воду. Смешанные же гидраты (газ+вода) являются более устойчивыми.

Молекулы гидратообразователей в полостях между узлами ассоциированных молекул воды гидратной решетки удерживаются с помощью сил притяжения Ван-дер-Ваальса.

Гидраты индивидуальных газов могут образовывать различные кристаллические решетки: кубические (КС), гексагональные (ГС), тетрагональные (ТС). Гидратные соединения могут образовываться в виде двух структур, полости которых заполнены молекулами гидратообразователей частично или полностью. Компоненты природных и нефтяных газов (метан, этан, пропан, изобутан, сероводород, диоксид углерода, кислород, аргон, и ксенон) образуют две структуры кристаллических решеток - КС-I и КС-II. (рисунок 4.1).

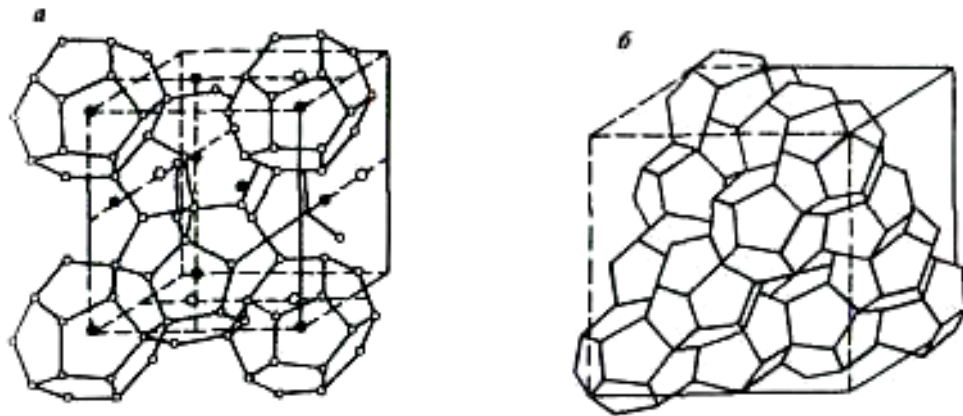


Рисунок 4.1. Структура образования гидратов природных газов:

а) – вида KC-I; б) – вида KC-II

В первой структуре 46 молекул воды образуют две полости с внутренним диаметром  $5,2 \times 10^{-10}$  м и шесть полостей с внутренним диаметром  $5,9 \times 10^{-10}$  м, во второй структуре 136 молекул воды образуют восемь больших полостей с внутренним диаметром  $6,9 \times 10^{-10}$  м и шестнадцать малых полостей с внутренним диаметром  $4,8 \times 10^{-10}$  м.

Состав гидратов первой структуры при заполнении восьми полостей гидратной решетки может быть представлен как выражение следующего вида:  $8M - 46H_2O$  или же как  $M - 5,75 H_2O$ ,

где M – гидратообразователь.

При заполнении только больших полостей это выражение может иметь следующий вид:  $6M - 46 H_2O$  или  $M - 7,67 H_2O$ .

В случае заполнения восьми полостей гидратной решетки состав гидратов второй структуры описывается выражением вида:  $8M - 136 H_2O$  или же  $M - 17 H_2O$ .

Условия образования гидратов также зависит от содержания минеральных солей в воде – при увеличении минерализации воды

температура начала гидратообразования уменьшается. Присутствие в газе  $H_2S$  повышает температуру гидратообразования. Для практического руководства имеется диаграмма образования гидратов в зависимости от  $t$  и  $P$ .

## **4.2. Методы борьбы с гидратообразованием**

**4.2.1.Изменение термобарических условий** переводит газ из насыщенного состояния в ненасыщенное, что исключает выпадение жидкой влаги и образование гидратов. Гидраты, образующиеся в скважинах, шлейфах, газопроводах или аппаратах разрушаются при снижении давления, при разогреве (подогрев газа паром, огневой или горячей водой), а также при вводе ингибиторов гидратообразования - веществ, понижающих температуру гидратообразования.

**4.2.2.Ингибирование** – введение в газовый поток веществ, понижающих температуру гидратообразования. В качестве ингибиторов гидратообразования используют метанол, гликоли, хлористый кальций, аммиак и др.

Действие метанола (как и всех других ингибиторов) как ингибитора гидратообразования основано на его высокой растворимости в воде. Он поглощает пары воды из газа и переводит их в раствор, при этом понижается температура точки росы. Метанол собирается в дриппах, затем из дриппов продувается в атмосферу. Если используется гликоль, то он собирается в сепараторе и регенерируется.

Для расчета понижения температуры гидратообразования используется уравнение Гамершмидта

$$\Delta t = 0.556 \cdot \frac{K}{M} \cdot \frac{\omega}{100 - \omega}$$

где  $\omega$  - массовая доля ингибитора, %;

$M$ - молекулярная масса ингибитора;

$K=2335$  для метанола  $K=4000$  – для гликоля

Недостатки метанола как ингибитора гидратообразования: имеет высокое давление насыщенных паров (большие потери), его трудно регенерировать, поэтому его применяют в скважинах, шлейфах, газопроводах.

Расход ингибитора для обеспечения заданного понижения температуры гидратообразования определяется по формуле  $g = (W_1 - W_2) * C_1 / (C_0 - C_1)$

где  $W_i$  – влажность газа в местах ввода и вывода ингибитора, г/м<sup>3</sup>

$g$  – удельный расход ингибитора, г/м<sup>3</sup>

$C_i$  - концентрация вводимого и выводимого ингибитора, % масс.

**4.2.3. Осушка газа** (удаление воды из газа) – это наиболее радикальный метод борьбы с гидратообразованием, т.к. он устраняет саму причину этого негативного процесса.

#### **4.3. Способы осушки углеводородных газов**

Существует четыре способа осушки газа:

- физическая осушка основана на охлаждении (вымораживание влаги из газа), так как снижение температуры при постоянном давлении снижает влагосодержание;
- абсорбционная осушка, т.е. поглощение влаги абсорбентом (жидким поглотителем);
- адсорбционная осушка;
- осушка комбинированием указанных выше способов.

**Осушка охлаждением** основана на том, что если при постоянном давлении охлаждать газ, то избыточная влага будет конденсироваться, а точка росы – соответственно снижаться. Если, например, газ при давлении 5 МПа охлаждается от +20 до -20 °С, то содержание влаги в нем снижается примерно от 0,3 г/м<sup>3</sup> до 0,04 г/м<sup>3</sup>, т.е. почти в 10 раз.

**Абсорбционная осушка газа** основана на использовании влагопоглощающих абсорбентов – жидкостей. Физические основы абсорбции (сущность абсорбции) заключаются в растворимости газов в жидкостях. Растворимость газов в жидкостях зависит от свойств газа (например, аммиак

и метан), свойств жидкости, температуры, давления и подчиняется закону Генри

$$P_{H_2O} = K \cdot C_{H_2O}$$

где  $P_{H_2O}$  – парциальное давление воды в газе, ат

$C_{H_2O}$  – содержание растворенной воды в гликоле, кг/кг

$K$  – константа Генри, ат

Движущей силой абсорбции является разность парциальных давлений компонента в газовой и жидкой фазах.

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

Выбор способа осушки газа зависит от состава сырья. Для осушки тощих газов применяются абсорбционные и адсорбционные процессы. При наличии в газе конденсата переработка газа осуществляется с применением низкотемпературных процессов. При этом на стадии охлаждения газа происходит конденсация водяных паров за счет снижения равновесной влагоемкости газа.

Адсорбционные процессы применяют как для подготовки «тощих» газов к транспортированию, так и для глубокой осушки газа, т.е. перед подачей газа на низкотемпературную переработку газа, например, на установках получения гелия. Эти процессы нашли также широкое применение при осушке сжиженных газов, используемых в качестве моторного топлива или хладагента.

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

**4.3.1. Абсорбционная осушка.** Для абсорбционной осушки газа используются водные Растворы хлорида кальция, хлорида или бромида лития, окись бария, ангидрит  $CaSO_4$ , метанол, но наиболее распространены в промышленности водные растворы гликолей (ЭГ, ДЭГ, ТЭГ,

пропиленгликоль), т.к. эти реагенты обладают высокой гигроскопичностью, достаточно стабильны, умеренно опасны из-за малой летучести (3 класс опасности у ДЭГа и ПДК= 10мг/м<sup>3</sup>).

Растворы хлорида кальция можно применять только для мелких установок. На промыслах из газа необходимо хотя бы частично извлекать воду, т.к. при первом же перепаде давлений (особенно зимой) вода может образовать гидраты. На промыслах иногда на каждой скважине до штуцера применяют «конденсационные горшки», содержащие раствор CaCl<sub>2</sub>. Для улавливания абсорбента ставят после горшка сепаратор. Главный недостаток- высокая коррозионная активность.

ТЭГ менее токсичен, чем ДЭГ, а ПГ вообще нетоксичен. ЭГ и ПГ поддаются биологическому распаду, а ДЭГ и ТЭГ практически не разрушаются в сточных водах. Выбор гликоля определяется его физическими показателями и экономикой.

Таблица - Физические свойства химически чистых гликолей.

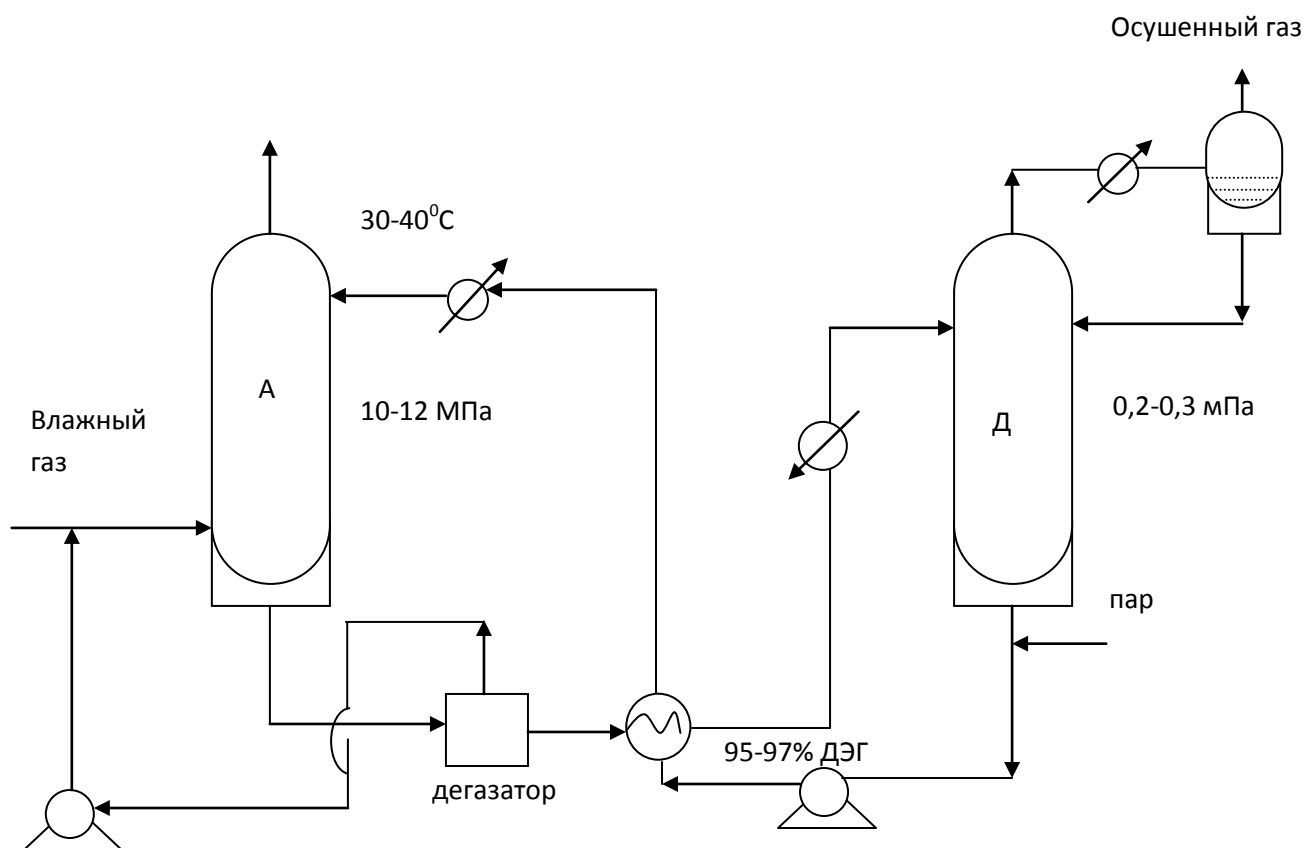
Показатель	ЭГ	ДЭГ	ТЭГ
Молекулярная масса	62,07	106,12	150,18
Плотность при 20 <sup>0</sup> С, кг/м <sup>3</sup>	1116	1118	1126
Температура кипения при 101,3 кПа, <sup>0</sup> С	197,3	244,8	278,3
Температура начала разложения, <sup>0</sup> С	164	164	206
Скрытая теплота парообразования при 101,3 кПа, кдж/кг	796,2	628,1	367
Теплота растворения воды при 30 <sup>0</sup> С, кдж/кг	111,9	134,9	210
Вязкость при 20 <sup>0</sup> С, мПа*с	20,9	35,7	47,8
Давление насыщенных паров, кПа	1,31	0,19	0

Однако, существенным недостатком гликолей является высокая растворимость в них углеводородов. Например, при Р=150 ат в 1л гликоля растворяется 6 л газа.



Глубина осушки зависит от концентрации ДЭГ на входе в абсорбер А (увеличивается с повышением концентрации гликоля в абсорбенте) и температуры контакта газа с абсорбентом (с повышением температуры увеличивается парциальное давление паров воды над абсорбентом и точка росы осушаемого газа увеличивается). На практике температура осушки не должна превышать  $45^{\circ}\text{C}$ , а концентрация ДЭГа может достигать  $C_{\text{ДЭГ}} = 98-98,5\%$ . Повышение концентрации регенерированного ДЭГа ограничивается температурой его разложения ( $164^{\circ}\text{C}$  ДЭГ, а ТЭГ разлагается при  $200^{\circ}\text{C}$ ). Концентрация ТЭГа в абсорбенте может достигать  $99\%$ , т.к. температура разложения ТЭГа выше, чем ДЭГа, что позволяет использовать более высокие концентрации, а, следовательно, способствует большему снижению температуры точки росы. Абсорбционная осушка газа позволяет извлекать влагу до точки росы минус  $70^{\circ}\text{C}$ . При концентрации ДЭГа  $96-97\%$  точка росы снижается на  $30^{\circ}\text{C}$ . (это депрессия точки росы), если  $C_{\text{ДЭГ}}=99\%$ , то  $\Delta t=40^{\circ}\text{C}$ .

Абсорбированная гликолем влага выделяется из него в результате последующей десорбции. Десорбция – это процесс, обратный абсорбции, его осуществляют при нагревании абсорбента, снижении давления. Это наиболее сложная стадия в схеме осушки газа. Для увеличения  $\Delta t$  десорбцию ведут под вакуумом  $0,06-0,08$  МПа и  $t=200^{\circ}\text{C}$ , при этом концентрация регенерированного раствора ДЭГ  $99,5\%$ , а  $\Delta t=50-70^{\circ}\text{C}$ .



Принципиальная технологическая схема установки осушки.

Технологический режим работы установок осушки бывает разным. Давление осушки от нескольких атмосфер до 150 ат., а температуру нужно поддерживать как можно ниже, порядка 15-20 °С.

Давление в десорбере понижают до 1,2-1,5 ат или до вакуума с целью максимального снижения температуры точки росы осушаемого газа (40-50°С) и повышения концентрации гликоля (ДЭГ до 98%, ТЭГ до 99%).

Общее количество циркулирующего в системе гликоля  $V_{\text{гли.}} = V \cdot \Delta W \cdot g$

где  $\Delta W$  – количество извлекаемой влаги, кг/м<sup>3</sup>;

$V$  – количество осушенного газа, м<sup>3</sup>

$g$  – кратность абсорбента, кг/кг.

Кратность абсорбента, т.е. количество гликоля, циркулирующее в системе на 1 кг извлекаемой влаги, является экономически важным параметром процесса осушки. На большинстве установок, использующих

ТЭГ, кратность составляет 10-35 л/кг влаги. На установках двухступенчатой глубокой осушки с депрессией точки росы до 90 °С кратность возрастает до 70 л/кг.

Допустимые потери гликоля не должны превышать 0,02 кг на 1000 м<sup>3</sup> газа для ДЭГа и 0,01 кг на 1000 м<sup>3</sup> газа для ТЭГа.

Основным аппаратом технологии осушки газа является абсорбер. Различают абсорбера поверхностного типа – когда поверхностью соприкосновения фаз является зеркало жидкости, газ проходит над свободной поверхностью жидкости. Эти абсорбера отличаются низкой эффективностью за счет малой поверхностью контакта фаз, поэтому их устанавливают последовательно. Используют только для небольших объемов хорошо растворимых газов, например, HCl).

- Пленочные абсорбера – трубчатые и с листовой насадкой. Абсорбент поступает на верхнюю трубную решетку, распределяется по трубкам и стекает по их внутренней поверхности тонкой пленкой. Газ проходит по трубкам снизу вверх.
- Насадочные абсорбера (низкое гидравлическое сопротивление).
- Барботажные
- Тарельчатые – обычно содержат от 4 до 10 тарелок с КПД 0,4-0,6. Расстояние между тарелками 0,6-0,7 м, высота абсорбера 10-12 м, диаметр 1,2-2,4 м. В десорбере 12-20 тарелок, Н= 16-20м, Д=0,8-1,5 м в зависимости от тепловой нагрузки.

Основными проблемами эксплуатации установок гликолевой осушки газа являются:

- потери за счет термической деструкции гликоля (0,2 г/1000м<sup>3</sup>);
- унос с осушенным газом (при 0,22 м/с 14 г/1000м<sup>3</sup>);
- коррозия оборудования из углеродистой стали за счет продуктов окисления гликолей (органические кислоты, например, муравьиная, формальдегид);

-потери за счет вспенивания гликолей, которое вызвано механическими примесями, углеводородным конденсатом, ингибиторами коррозии (1,7 г/1000м<sup>3</sup>);

-минерализация гликолей (забивка теплообменной аппаратуры выпадающими кристаллами, ухудшение теплопередачи).

Общие потери гликолей на установках осушки достигают 19,07 г/1000м<sup>3</sup>.

Способ борьбы – фильтрация через фильтры или активированный уголь.

**4.3.2 Адсорбционная осушка.** Адсорбционная осушка – избирательное поглощение влаги твердой поверхностью (адсорбентом). Адсорбат – само поглощающее вещество.

Различают физическую и химическую (молекула адсорбата и адсорбента вступают в химическое взаимодействие) адсорбцию. Физическая адсорбция соизмерима с теплотой конденсации (80-120кдж/моль), химическая адсорбция достигает нескольких сотен кдж/моль.

Адсорбционная активность вещества зависит от его природы, строения молекул, полярности, температуры, природы и структуры адсорбента (удельная поверхность, размеры микропор и др.)

Емкость адсорбента определяется как отношение массы адсорбированного вещества ( $g_a$ ) на единицу массы адсорбента ( $G_a$ ) в состоянии равновесия.  $A = g_a / G_a$

В качестве адсорбентов на промышленных установках чаще всего используют силикагели и молекулярные сита (синтетические цеолиты), бокситы ( $Al_2O_3$ ) и активированные угли.

**Силикагели** – продукты обезвоживания геля кремневой кислоты. Технический силикагель содержит до 99,05%  $SiO_2$ . Силикагель не рекомендуется для осушки газов, содержащих непредельные углеводороды, т.к. они на стадии регенерации образуют смолы, закупоривая поры и снижая

влагоемкость. Размер пор 0,5-1,0 н.м., объем пор 0,3-0,9 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность 200-500 м<sup>2</sup>/г.

Преимущества силикагелей: низкая температура регенерации(200<sup>0</sup>С), низкие энергозатраты, низкая стоимость. Марки: КСМ –крупнозернистый силикагель мелкопористый; КСК (крупнопористый); ШСМ и ШСК (шихта).

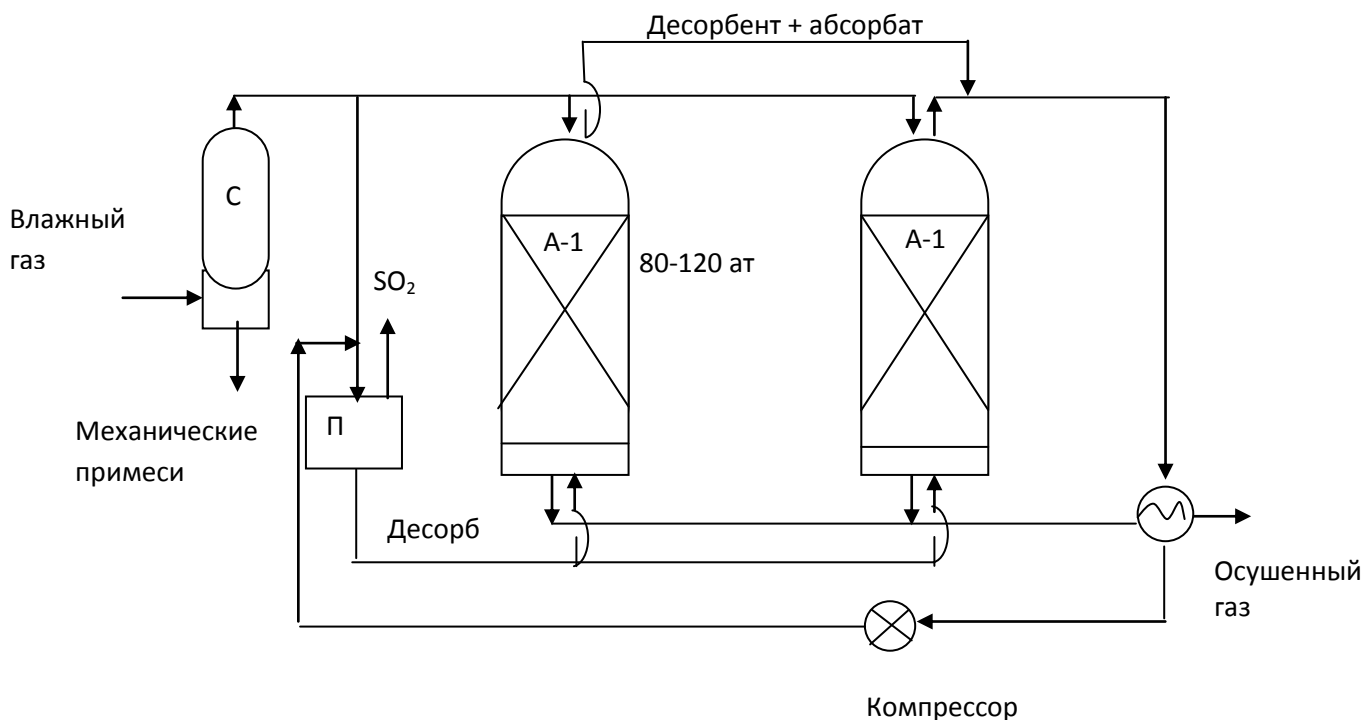
**Активированные угли** – применяются для тонкой очистки гелиевого концентрата от азота, водорода. В воздушной среде уголь легко воспламеняется при температуре ниже 200<sup>0</sup>С.

**Синтетические цеолиты** (молекулярные сита) – это адсорбенты, размеры пор которых соразмеримы с размерами молекул (на основе щелочноземельных алюмосиликатов), имеют однородный размер пор, что обеспечивает так называемое «молекулярное просеивание» отдельных молекул. Самый дорогой адсорбент, обеспечивает низкую точку росы, имеет высокую прочность. Срок службы 2,5-3 года (NaX, NaA), температура регенерации 320-350<sup>0</sup>С, извлекает С<sub>5</sub>. Размер пор 0,3-0,9 н.м., объем пор 0,2-0,24 см<sup>3</sup>/г; удельная поверхность до 900 м<sup>2</sup>/г. Импортные марки NaX, NaA отличаются высокой температурой регенерации до 540<sup>0</sup>с.

Неотъемлемой частью адсорбции является процесс десорбции. Десорбцию можно осуществлять следующими методами (все кроме выжига реализованы в промышленности):

- вытеснением адсорбата веществом, обладающим более высокой адсорбируемостью;
- испарением адсорбата нагревом адсорбента;
- понижением давления (вакуумная десорбция);
- окислительной регенерацией (выжигание адсорбата).

В нашей стране применяется регенерация сухим или сырым горячим газом. Принципиальная технологическая схема адсорбционной осушки природного газа показана на схеме.



Продолжительность циклов насыщения, регенерации и охлаждения определяется необходимым временем регенерации, которое может длиться 4-8 часов, цикл насыщения – от 10 до 20 часов, а цикл охлаждения применяют не всегда, т.к. адсорбент быстро охлаждается газом, поступающим на осушку. Количество газа на регенерацию адсорбента может достигать 30% (15-20%). Газы регенерации сжигаются и выбрасываются в атмосферу.

Адсорбенты поглощают не только влагу, но и бензиновые углеводороды, которые должны быть собраны и использованы.

$$\text{Количество извлекаемой влаги } G = (Q_n * W * t) / (24 * a), \text{ кг/сут}$$

$Q_n$  – количество газа, поступающего на осушку,  $m^3/\text{сут}$  (при н.у.);

$W$  - влагосодержание газа,  $кг/m^3$ ;

$t$  – длительность цикла поглощения, час;

$a$  – активность адсорбента, ( $a = 4-5\%$ ).

Срок службы адсорбента зависит от его качества, чистоты газа, условий регенерации и др. факторов и в среднем составляет 3-6 лет. Периодически его просеивают и добавляют до 15-30% нового адсорбента.

Сравнительная характеристика осушки газа жидкими и твердыми поглотителями.

1. Жидкие: - капвложения в 3-4 раза меньше; потери газа значительно ниже; процесс непрерывный и легко управляемый, возможна осушка с примесями, отравляющими твердый сорбент; потери реагента низкие.

2. Твердые: - достигаемая точка росы в 1,5-2 раза ниже; -с влагой можно выделить товарный бензин, они вызывают вспенивание на жидких поглотителях.

## ЛЕКЦИЯ №5. Процессы очистки природного газа от кислых компонентов

### 5.1. Общие сведения о газах, содержащих в своем составе агрессивные компоненты.

Природные газы некоторых месторождений в своем составе содержат такие неуглеводородные компоненты как диоксид углерода, сероводород, сероокись углерода, меркаптаны и др.

Доля  $H_2S$ -содержащего газа в общем балансе потребления в странах СНГ составляет около 10%. В РФ 10-я часть запасов газа (4,2 трлн.м<sup>3</sup>) содержит в своем  $H_2S$  – ценное сырье для химической промышленности: из него получают серу, серную кислоту,  $(NH_4)_2SO_4$ , фунгициды,  $Na_2S_n$ , ядохимикаты для сельского хозяйства и др. В России эксплуатируется два крупных газоперерабатывающих комплекса в Оренбурге и Астрахане.

Использование  $H_2S$  для производства серной кислоты значительно снижает ее себестоимость, что имеет большое хозяйственное значение.

Себестоимость  $H_2SO_4$ , полученной из разного вида сырья (у.е.)

Сырье	Контактный метод	
	Затраты на сырье	себестоимость
колчедан	1	2
Отходящие газы	--	0,9
$H_2S$	--	0.3
сера	1,4	2

$H_2S$ ,  $COS$ ,  $RSH$  – токсичные компоненты, ПДК $_{H_2S}$  не более 0,01 мг/л, в смеси с углеводородами сероводород взрывоопасен. С воздухом образует взрывоопасную смесь, пределы взрываемости: нижний - 4%, верхний -45,5% об. Запах сероводорода улавливается обонянием человека при его концентрации 0,001-0,002% об., а при концентрации 0,01% - появляются симптомы отравления: тошнота, отдышка, сердцебиение, головокружение, резкая жгучая боль слизистых оболочек и др. При вдыхании воздуха, содержащего сероводород в количестве 0,2-0,3 мг/л, наступает острое отравление, выше 1 мг/л – летальный исход. На животных и птиц



сероводород оказывает влияние при меньших концентрациях: голубь погибает в первые же минуты, попав в атмосферу с 0,07% H<sub>2</sub>S, а канарейка погибает в течение 18-20 сек. Отравляющее действие сероводорода выше, чем окиси углерода.

Физико-химические свойства сероводорода: не горючий бесцветный газ с резким запахом тухлых яиц, тяжелее воздуха, плотность 1,521 г/л, относительная плотность по воздуху  $d_v = 1,29$ ; хорошо растворим в воде (3:1), сжижается в бесцветную жидкость при 18<sup>0</sup>С и 17 ат. реагирует с металлами, вызывая их коррозию в присутствии воды и отравляя катализаторы (Co, Cu, Mo, W и др.). 0,025% - это «порог» коррозионной концентрации сероводорода, ниже которого присутствие H<sub>2</sub>S считается следами. При 0,0002%-0,002% при наличии влаги и кислорода наблюдаются коррозионные разрушения. Таким образом, очистка газа от H<sub>2</sub>S определяется не только санитарно-гигиеническими требованиями, но производственной необходимостью.

Меркаптаны имеют формулу RSH (R-органический радикал, например CH<sub>3</sub>-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-).

Обладают резким неприятным запахом, даже при концентрациях 10<sup>-7</sup> мг/м<sup>3</sup> органолептически ощущается присутствие меркаптанов. На этом свойстве меркаптанов основано их использование для приготовления одоранта, который используется в качестве добавки к газу коммунально-бытового потребления.

В химическом плане меркаптаны реагируют с металлами, образуя меркаптиды, также как сероводород отравляют кт, окисляются до дисульфидов.

Меркаптаны необходимо из газа удалять.

По содержанию в газах сероводорода они условно делятся на : *малосернистые (содержание сероводорода от 0,0013 до 3% об.и диоксида углерода от 1 до 4% об.)* - те, для газов регенерации которых экономически не выгодно строительство установок производства серы; *высокосернистые*

(содержание сероводорода от 3 до 6% об.и более и диоксида углерода от 4 до 6% об.) – те, для газов регенерации поглотителей которых экономически целесообразно строительство установок получения серы.

Содержание сероводорода и меркаптанов в очищенном газе нормируется ГОСТом 5542-87 – 20 мг/м<sup>3</sup>, RSH – 36 и ОСТом 51.40-99. Нормы на содержание CO<sub>2</sub> нет, но есть показатель, который косвенно учитывает содержание диоксида углерода в газе, – калорийность, зависящая от CO<sub>2</sub> в газе. Это балласт газа. Калорийность газа нормируется ГОСТом 5542-87 и должна быть не менее 7600 ккал/м<sup>3</sup>. Число Воббе 9850-13000 ккал/м<sup>3</sup>.

Для обеспечения регламентируемых норм качества газа и во избежание несчастных случаев при газоснабжении населения из него извлекают сернистые соединения и при необходимости диоксид углерода.

## **5.2. Методы очистки углеводородных газов от кислых компонентов** (сероводорода и диоксида углерода).

Для очистки газов от сернистых соединений используются разные методы, наиболее распространенными являются следующие способы: абсорбционные, адсорбционные, окислительные.

**5.2.1. Абсорбционные методы** подразделяются на хемосорбционные, физические и окислительные.

1. *Хемосорбционные* методы - основаны на химическом взаимодействии H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> с абсорбентом, к ним относятся все щелочные методы, в том числе и амины, а также связывание сероводорода в труднорастворимые сульфиды.

2. *Физическая абсорбция* – основана на высокой растворимости H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> в органических растворителях: метанол, N-метилпиrolлидон, гликоли, пропиленкарбонат и др. Требования к растворителям: селективность

относительно сероводорода, низкая стоимость, доступность, токсикологическая, экологическая и коррозионная безопасность.

3. *Окислительные методы* – основаны на необратимом превращении  $H_2S$  в серу элементарную.

К окислительным методам относится процесс Джамарко-Ветрокок, где в качестве абсорбента используется горячий раствор мышьяковых солей щелочного металла, абсорбент токсичен.

*Процесс Стретфорд* – в качестве абсорбента используется водный раствор натриевых солей двух форм антрахинондисульфоксилот.

В основе абсорбционных методов лежит массообмен, т.е. переход вещества из газообразной в жидкую фазу, осуществляемый через поверхность раздела фаз.

Движущей силой абсорбции является разность концентраций компонента в газовой и жидкой фазах.

*Десорбция* – обратный процесс, когда поглощенное вещество выделяется из жидкой фазы.

Основной аппарат, предназначенный для абсорбции – *абсорбер*, представляющий колонны насадочные, тарельчатые, с механическим распыливанием.

*Тарельчатые* – применяются при высоких скоростях газа, на установках большой производительности, на непенящихся жидкостях. Наиболее распространены колпачковые тарелки, но чаще используют ситчатые.

*С механическим распыливанием* – когда решающее значение имеет гидравлическое сопротивление, а также когда в газе содержатся твердые частицы (очистка выхлопных газов при атмосферном давлении).

**5.2.2. Адсорбционные способы очистки газа от сернистых соединений.** В основе этих методов лежит адсорбция – процесс поглощения компонентов газа или жидкости поверхностью твердых тел.

Твердое тело, на поверхности которого происходит концентрация поглощаемого вещества, называется адсорбентом, а само поглощающее вещество—адсорбатом. В качестве адсорбентов используются: цеолиты, активированный уголь, молекулярные сита.

Различают физическую и химическую адсорбцию. Физическая адсорбция – это такая адсорбция, когда молекулы адсорбата и адсорбента не вступают в химическое взаимодействие. Химическая адсорбция – это такая, когда молекулы адсорбента и адсорбата образуют химическое соединение.

Неотъемлемой частью адсорбции является десорбция, т.е. извлечение адсорбата из пор адсорбента и восстановление емкости последнего (регенерация). Процесс десорбции осуществляется главным образом испарением адсорбата нагревом адсорбента.

Адсорбционная очистка применяется, когда требуется достичь более низких концентраций сернистых соединений (тонкая очистка). При очистке газа от сернистых соединений одновременно из него извлекается влага. Целью очистки от сернистых соединений и влаги является повышение качества газа, а удаление  $\text{CO}_2$  из газа осуществляют для повышения теплоты сгорания газа.

Адсорбционная очистка применяется для очистки водорода от  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и углеводородов с целью повышения его реакционных свойств (степень чистоты водорода достигает 99,9%).

Для выделения н-алканов (парафинов) из ДТ- это основной метод производства жидких парафинов ( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{18}$ ), процесс осуществляется с помощью цеолита марки А с получением 12-15% мас.жидких парафинов и 85-87%мас. низкозастывающего ДТ. Жидкие парафиновые углеводороды используются для производства моющих веществ.

Адсорбционная очистка применяется для выделения н-алканов из бензиновой фракции с целью повышения концентрации изопарафинов и повышения ОЧ (октанового числа).

**5.2.3. Окислительные методы** – различают окислительную абсорбцию и прямое окисление сероводорода в газовой фазе. Основаны на окислении сероводорода до серы сульфитов, сульфатов.

Окислительная абсорбция применяется для очистки малосернистых газов и с высоким содержанием диоксида углерода. В качестве абсорбентов используются хелатные комплексы железа, окислы железа III, соединения мышьяка (очистка коксового газа).

Прямое окисление в газовой фазе - это сжигание с применением кислорода до  $SO_2$  с последующим каталитическим окислением его до серы.

### 5.3. Технологии абсорбционной очистки газа от сернистых соединений.

Основной задачей любой технологии очистки газа от сероводорода является выбор поглотителя. От правильного выбора поглотительного раствора зависит не только качество товарного газа, но и металло-энергоемкость установки, экономичность процесса, а также вопросы экологической безопасности.

Абсорбенты должны отвечать следующим требованиям:

- высокая поглотительная емкость по сероводороду;
- низкие давления насыщенных паров (нелетучи), чтобы уменьшить потери с очищенным газом;
- низкая вязкость (хороший массообмен);
- низкая растворимость углеводородов;
- не коррозионно опасны;
- термическая стабильность;
- устойчивость к побочным реакциям с примесями;
- не быть токсичными;
- дешевы.

Не всегда удается найти поглотитель, который отвечал бы всем предъявляемым требованиям. Поэтому при выборе абсорбента необходимо учитывать технико-экономическую оценку процесса.

### 5.3.1. Технология очистки газа от H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> растворами этаноламинов.

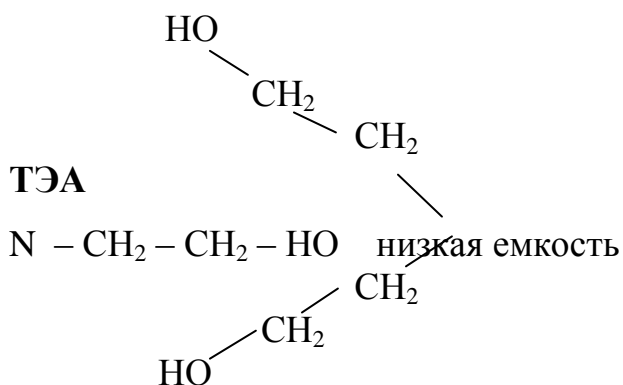
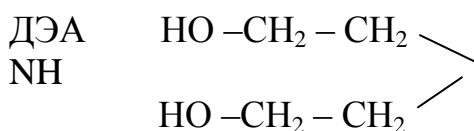
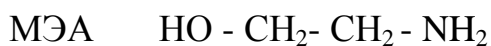
В настоящее время широко применяемой в промышленности является технология очистки газа от сероводорода водными растворами аминов.

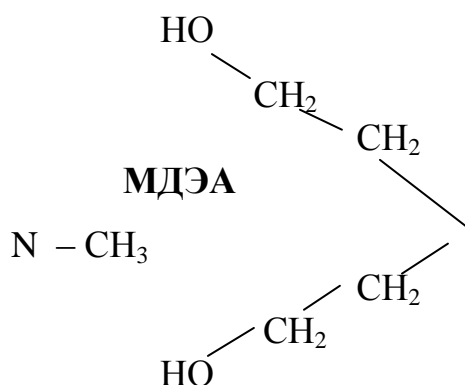
Этаноламины – это вещества, содержащие одну или несколько аминогрупп NH

и гидроксильную группу –ОН. Присутствие гидроксильной группы –ОН снижает давление насыщенных паров и повышает растворимость амина в воде, а аминогруппа придает водным растворам щелочную реакцию, например, 12% раствор МЭА имеет рН=12.

Этаноламины – это бесцветные жидкости, вязкие, гигроскопичные, смешивающиеся с водой во всех соотношениях, не растворимы в неполярных растворителях.

Наибольший интерес для промышленного применения представляет МЭА, ДЭА, МДЭА.





### Физико-химические свойства аминов

Показатель	МЭА	ДЭА	ТЭА	МДЭА
Молекулярная масса	61	105	149	119
Плотность при 20 <sup>0</sup> С, г/см <sup>3</sup>	1,015	1,011	1,119	1,03
Температура кипения при атмосферном давлении	170,3	268,4	338,8	231
Давление паров при 60 <sup>0</sup> С, Па	860	4,7	0,1	27
мм ртст	1,55	0,005	<0,005	0,02
Теплота реакции: кдж/кг				
с сероводородом	1511	1147	930	1047
с диоксидом углерода	1909	1511	1465	1340

МЭА стабилен, обладает высокой реакционной способностью, дешев, легко регенерируется.

Недостатки: необратимо реагирует с COS (компонент крекинга), относительно высокое давление паров, неселективен в присутствии CO<sub>2</sub>.

МДЭА – применяется для селективного извлечения H<sub>2</sub>S из газа.

Для одновременной очистки газа от сероводорода, диоксида углерода и сероорганики используют комбинированные поглотители, состоящие из амина и органического растворителя (чаще эфиры полиэтиленгликолей), например, ДГА (дигликольамин)

Концентрация амина в абсорбенте может изменяться в широких пределах, ограничением являются только процессы коррозии. Растворы МЭА обычно имеют концентрацию 15-20%, но иногда 10% или 30%. Уменьшение концентрации снижает коррозию. Из опыта эксплуатации рекомендуемая концентрация – 15%. Повышение концентрации приводит к

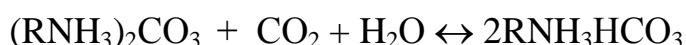
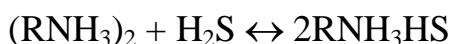
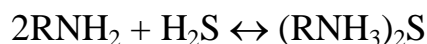
уменьшению циркуляции растворов и, следовательно, к снижению энергозатрат, а также позволяет уменьшить габариты оборудования (уменьшение металлоемкости).

Растворы ДЭА – 20-30%, а МДЭА – до 40 -45%.

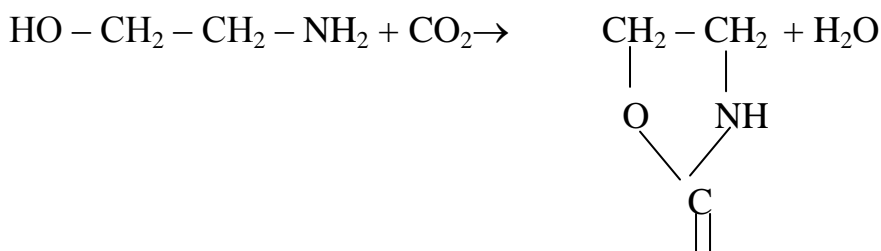
Выбор концентрации раствора определяется, главным образом, соображениями коррозионной безопасности оборудования. Интенсивность коррозии возрастает в ряду: первичные >вторичные >третичные. Например, 40% раствор ДЭА – скорость коррозии достигает 0,06 мм/год, а МДЭА (40%) – 0,074 мм/год.

#### Химизм процесса

Основные реакции, протекающие при абсорбции  $H_2S$  и  $CO_2$  растворами аминов

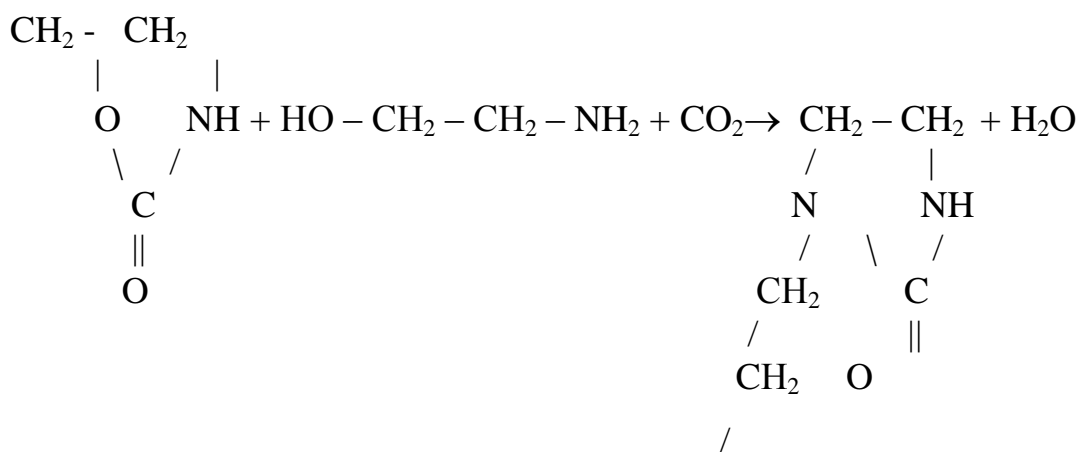


Амины подвергаются необратимым реакциям разложения с образованием нерегенерируемых соединений



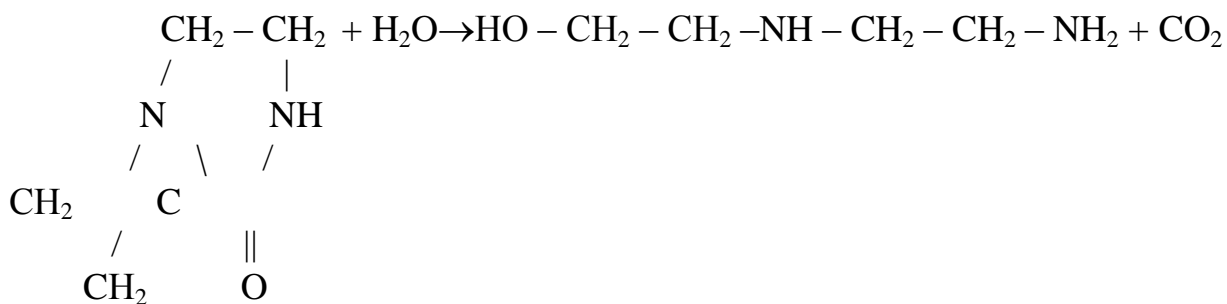
О оксазолон-2





HO

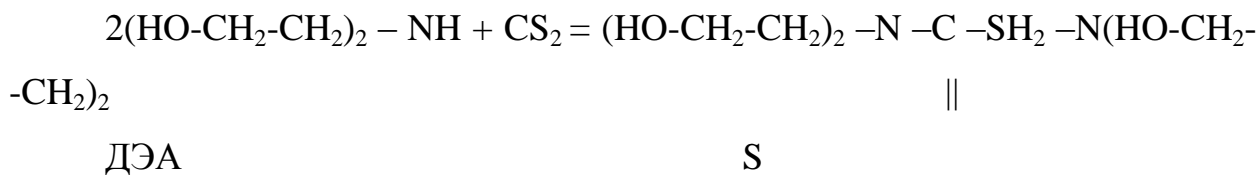
1-(2-оксиэтил)имидозолидон-2



HO

N-(2-оксиэтил)этилендиамин

RSH, R-S-S-R не вступают в реакцию с МЭА, но COS, CS<sub>2</sub> реагируют, определяя потерю амина.



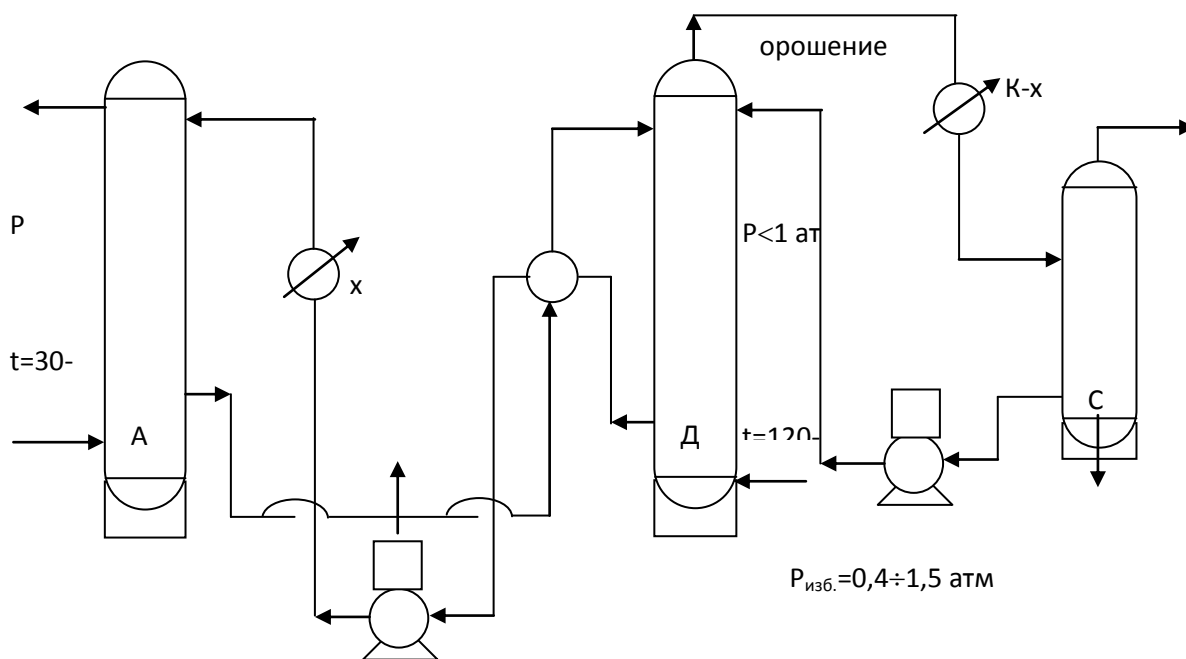


Рисунок 5.1. Принципиальная технологическая схема аминовой очистки

Высокие концентрации амина в абсорбенте позволяют снизить его циркуляцию, сократить энергозатраты на перекачку растворов, уменьшить габариты (металлоемкость) оборудования. Однако, при этом повышается температура насыщенного абсорбента, что приводит к увеличению парциального давления сероводорода над раствором (ухудшается массообмен, снижается движущая сила процесса абсорбции).

Флегма возвращается в десорбер на орошение. Назначение флегмы в десорбере состоит в том, чтобы не допустить повышения концентрации амина.

Температура низа десорбера поддерживается глужим паром низкого давления. Полнота регенерации в Д имеет решающее значение для очистки, т.к. от этого зависит степень очистки. Для повышения концентрации регенерированного раствора амина процесс регенерации проводят при низком давлении  $0,4-1,5 \text{ кгс/см}^2$  и даже под вакуумом.

При очистке высокосернистого газа применяется 2-х ступенчатая схема очистки: 1-я ступень-полуотработанный амин, 2-я ступень – свежий или хорошо отрегенированный амин.

Проблемы при эксплуатации.

*1.Пенообразование*, ведет к неоправданным потерям р-ра; причина – наличие механических примесей, например, продукта коррозии FeS, а также продукты разложения аминов.

Для борьбы со вспениванием используют фильтрацию части абсорбента или ввод антивспенивателей: спирты, эфиры, гликоли. Количество вводимого антивспенивателя составляет 0,4-0,6% от циркулирующего раствора.

Высококипящие продукты разложения аминов удаляют из растворов перегонкой части (0,5-2% от циркулирующего) раствора в кубе, работающем при атмосферном давлении или под вакуумом.

*2.Потери амина*, обусловленные его уносом с газом. Происходит это при высоких скоростях в абсорбере.

*3.Коррозия оборудования*. Сами амины не коррозионно опасны по отношению к углеродистой стали даже при высоких  $t^0$ , однако, наличие в отработанном растворе  $H_2S$  и  $CO_2$  способствует коррозии оборудования. Наиболее подвержены коррозии кипятильники, низ Д, конденсаторы-холодильники. Для уменьшения коррозии используется оборудование из специальных коррозионно стойких сталей, применяются ингибиторы и термообработка сварных швов, работа Д и кипятильников при низком давлении, не допускается попадания воздуха в систему (использование подушки инертного газа в местах, где поверхность р-ра может соприкасаться с воздухом), работа насосов под налив, удаление продуктов разложения перегонкой, а механических примесей фильтрацией.

Абсорбер практически не подвержен коррозии, но бывают случаи их коррозионного растрескивания. Для борьбы с этим явлением используют

отжиг швов. В теплообменниках коррозия протекает как со стороны насыщенного, так и со стороны регенерированного раствора амина.

Усиленной коррозии подвержены кипятильники и конденсаторы-холодильники.

Технология очистки газа от сероводорода растворами аминов имеет недостатки, основными из которых являются: потери углеводородов с абсорбентом (растворимость  $\text{C}_2\text{H}_6$  в водном растворе амина при нормальном давлении и  $20^\circ\text{C}$  составляет 0,031 об/об, этана 0,047 об/об), которые вместе с кислыми компонентами отпариваются в десорбере, снижая качество газов регенерации ( $\text{H}_2\text{S}$ ) для их дальнейшей переработки. Для устранения этого недостатка в технологии предусматривается экспанзер на линии вывода насыщенного абсорбента из А. За счет снижения давления в экспанзере (выветриватель) происходит дегазация углеводородов из раствора. Экспанзерные газы используются, как правило, на собственные нужды.

### **5.3.2. Усовершенствованные схемы технологии очистки газа от сероводорода.**

Основными направлениями интенсификации процессов очистки природного газа от сероводорода, диоксида углерода и сероорганических соединений являются применение водно-неводных абсорбентов (ДГА), использование третичных аминов, а также использование схем с разветвленными потоками абсорбента.

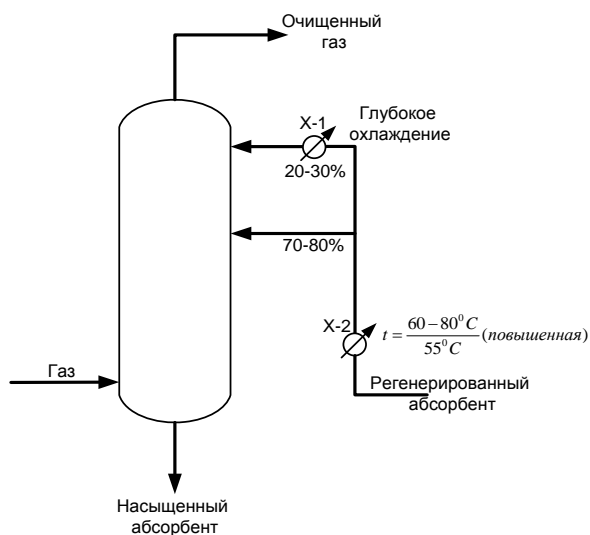


Рис. 5.2. Схема аминовой очистки с отдельными потоками регенерации абсорбента.

Схема аминовой очистки с отдельными потоками регенерации абсорбента позволяет улучшить кинетику процесса и способствует гидролизу COS с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

Улучшаются эксплуатационные затраты, т.к. глубокому охлаждению подвергаются только 20-30% регенированного раствора.

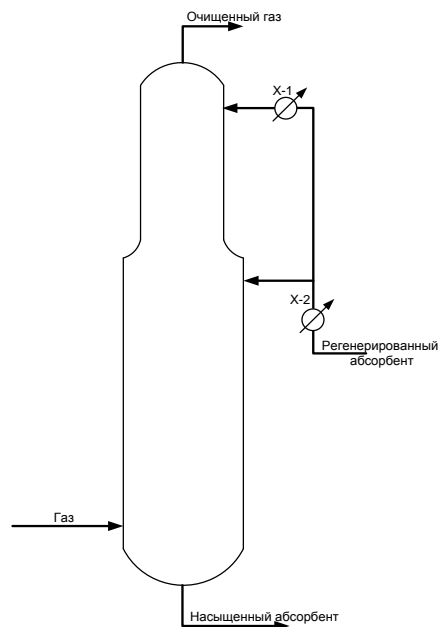


Рис .5.3. Абсорбер переменного сечения

Абсорбция  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  проходит очень быстро и в основном на 10-15 нижних тарелках, а на остальных тарелках происходит доочистка до

требуемых норм, раствора сюда подается меньше, поэтому здесь можно уменьшить диаметр, что снизит металлоемкость.

При очистке газов с высоким содержанием кислых компонентов используются схемы, когда подача раствора в абсорбер осуществляется двумя потоками (схема с разделенными потоками ввода абсорбента), но разной степени регенерации.

Частично регенерированный раствор амина отбирается сбоку десорбера и подается в среднюю секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается наверх абсорбера для тонкой очистки газа.

Такая схема при некотором увеличении кратности циркуляции по сравнению с обычной схемой позволяет снизить расход пара на регенерацию до 10-15%.

Схемы с разделенными потоками ввода абсорбента используются на установках очистки в Канаде, Франции, США. В РФ аналогичная схема используется на АГПЗ на растворах ДЭА.

Для одновременной очистки газа от сероводорода, диоксида углерода и сероорганики используют комбинированные поглотители, состоящие из амина и органического растворителя (чаще эфиры полигликолей) – процесс дигликольамин (60-75%)ДГА.

Основной аппарат – *абсорбер* – насадочные и тарельчатые, КПД тарельчатых колонн низкий (поэтому высота большая) и для высокой полноты извлечения  $\text{CO}_2$  используют насадочные.  $D$  колонн обычно 1,2-2,4 м в зависимости от кол-ва газа и р-ра, Р, Т, состава газа и требуемой степени очистки, что связано с кол-вом тарелок или высотой насадки. Обычно 18-24 тарелки,  $H=16-22$  м. В насадочных абсорберах  $H_{\text{нас}}=3-4$  м, а между слоями насадки ставят колпачковые тарелки для более равномерного распределения раствора.

Расчет абсорбера сводится к определению размеров аппарата при заданной производительности.

1. Количество извлекаемого сероводорода

$$G_{H_2S} = Q_r \cdot (C_{H_2S} - C'_{H_2S}) \text{ кг/час}$$

$(V_{H_2S})$

$$\text{м}^3/\text{час} \quad \text{кг}/\text{м}^3$$

$C_{H_2S}$  – сырой газ

$C'_{H_2S}$  – очищенный газ

Расход амина (объем циркулирующего амина)

$$G_{MЭА} = g_{MЭА} \cdot G_{H_2S}$$

\

расходный коэффициент по реакции

$$Q_p = G_{MЭА} / C_{MЭА}, \text{ м}^3/\text{час}$$

$G_{MЭА}$  — кг/час;

$C_{MЭА}$  - равновесная концентрация, кг/м<sup>3</sup>

Для расчета материального баланса можно принять, что  $H_2S$  в десорбере отпаривается полностью, а содержание  $CO_2$  в регенерируемом растворе 0,15 мол/мол МЭА ( $CO_2$ ).

С учетом степени регенерации объем раствора рассчитывается

$$Q'_p = V_{H_2S} / (\alpha \cdot C_{H_2S} - C_{H_2S}^{per}), \text{ м}^3/\text{час}.$$

$C_{H_2S}$  - равновесная концентрация в насыщенном растворе, зависящая от парциально давления  $H_2S$  в сыром газе и концентрации МЭА в растворе,  $t^0$  насыщенного раствора;

$C_{H_2S}^{per}$  – концентрация  $H_2S$  в регенерируемом растворе,  $\alpha=0,4$ .

2. Концентрация МЭА - 8-15%.

3. Фактическое насыщение его  $H_2S$  ( $CO_2$ )

$$C_{\phi} = C' + V_{H_2S} / Q_p$$

Концентрация кислых в насыщенном растворе не должна превышать 0,3-0,4 мол/мол МЭА или 0,4-0,5 мол/мол ДЭА.

4. Температура абсорбции:  $\max=38^{\circ}\text{C}$  если очистка от  $\text{H}_2\text{S}$ , если цель очистки – удаление  $\text{CO}_2$ , то  $t=65-70^{\circ}\text{C}$ .

5. Температура регенерируемого раствора, подаваемого в абсорбер должна быть на  $1-6^{\circ}\text{C}$  выше  $t$  выходящего из А газа и, как правило, составляет  $40^{\circ}\text{C}$ . Это необходимо для предотвращения конденсации тяжелых, содержащихся в газе. Температура выхода насыщенного раствора – теплота реакции (тепло выделяется при абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ ) идет на нагрев раствора.

Можно принять – теплота абсорбции  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  раствором МЭА составляет  $1890\text{ кДж/кг}$ .

6. Диаметр абсорбера

$$D = 0,0114 \cdot \sqrt{\frac{0,1 \cdot Q \cdot T}{W \cdot P}}$$

$Q$  – количество газа на очистку,  $\text{м}^3/\text{час}$ ;

$T$  – температура;

$P$  – давление,  $\text{мПа}$ ;

$W$  – скорость газа в свободном сечении, принимается  $0,13\text{ м/с}$ .

7. Высота абсорбера

$\text{КПД}_{\text{тар}}=25-40\%$ , принимаем  $n=25-30$  шт; расстояние между тарелками  $500\text{ мм}$ .

8. Регенерация –  $P=0,06-0,09\text{ мПа}$ ,  $t^{\circ}=116-122^{\circ}\text{C}$ .

9. Расход пара на регенерацию:

$$m = Q_p \cdot g$$

$g$  – уд.расход пара,  $\text{кг/м}^3$  раствора, (обычно  $g=100-180\text{ кг/м}^3$ );

$Q_p$  –  $\text{м}^3/\text{час}$  – расход раствора на отпарку.

Приняв паровое напряжение в десорбере  $2400\text{ кг пара}/(\text{час} \cdot \text{м}^2)$ , получим, что диаметр



$$D = \sqrt{\frac{m}{0.785 * 2400}}, \text{ м.}$$

10. Для расчета теплообменников, кипятильников принимаются коэффициенты теплопередачи из практических данных.

Т/о – 250

Хол.- 150

Кипятильник – 600

К-х – 180

11. Потери амина с уносом принимаются 16/1000 м<sup>3</sup> газа (потери с хим. деструкцией пренебречь, т.к. они малы и не превышают 0,05/1000 м<sup>3</sup> газа.

К хемосорбционным процессам относится процесс очистки растворами солей щелочных металлов (поташная очистка K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – его растворимость выше, чем Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).

Химизм процесса

Абсорбция -  $K_2CO_3 + H_2S \leftrightarrow KHS + KHCO_3$



Регенерация –  $KHS + H_2O \rightarrow H_2S + KOH$

$T^0 KOH + CO_2 \rightarrow KHCO_3$



Схема аналогична аминовой, только абсорбция протекает при t=90-120<sup>0</sup>С.

*Очистка физическими растворителями*

*Пуризол* – процесс – абсорбент N –метилпирролидон, тяжелый малотоксичный растворитель, смешивающийся с водой в любых

соотношениях. Растворимость сероводорода в нем в 10-12 раз больше, чем  $\text{CO}_2$ .

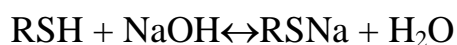
Регенерация – снижением давления до атмосферного и  $t$  до  $120^\circ \text{C}$ .

Недостатки: высокое значение упругости паров (потери) и дорого, неселективно при  $\text{CO}_2$ .

*Очистка газа от RSH*

Норма –  $16 \text{ г/м}^3$ . Для удаления из газа применяют абсорбцию, адсорбцию и каталитические процессы.

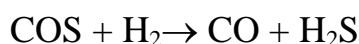
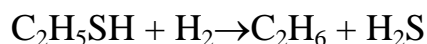
1. Хемосорбция – 10-15% водным раствором  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ .



Меркапид при нагревании разлагается на щелочь и  $\text{RSH}$ .

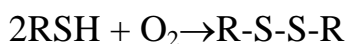
2. Адсорбционная очистка - на цеолитах типа  $\text{NaX}$  при  $P=5 \text{ мПа}$   $t=30-35^\circ \text{C}$ .

3. Каталитическое гидрирование



$P=2-5 \text{ мПа}$ ,  $t = 300-400^\circ \text{C}$ ,  $\text{kt-Co}$  или  $\text{Ni-Mo}$

Окисление до дисульфидов



## ЛЕКЦИЯ №6. Технологические установки низкотемпературного отбензинивания газов

В составе природных и нефтяных газов содержатся ценные углеводородные компоненты - этан, пропан, бутаны и более тяжелые углеводороды. Этан является нефтехимическим сырьем - основное его количество подвергается пиролизу с получением этилена, который затем используется для производства полиэтилена. Пропан и бутаны применяются в качестве топлива для коммунально-бытовых нужд и в двигателях внутреннего сгорания (в основном, в сжиженном виде), в качестве хладагентов для получения низких температур при испарении и в качестве сырья для химической переработки (производство полипропилена, синтез бутадиенового каучука и др.). Пентаны являются составной частью моторных топлив и сырьем для производства нефтехимических продуктов.

Для извлечения этих углеводородных компонентов из природных и нефтяных газов в мировой практике используют различные методы отбензинивания газов. Продуктами установок отбензинивания являются отбензиненный или сухой газ (метан или метан+этан), топливный газ (метан+этан+пропан) и дезтанизированный нестабильный газовый конденсат (газовый бензин, фракция углеводородов  $C_{3+}$ ) или деметанизированный нестабильный газовый конденсат (фракция углеводородов  $C_{2+}$ ).

Для отбензинивания газов используется четыре метода:

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

Каждый из этих методов является эффективным и используется при определенном содержании извлекаемых компонентов в исходном газе.

Процессы НТК и НТС целесообразно применять при высоких содержаниях компонентов  $C_{3+}$  в исходном газе (400-600 г/м<sup>3</sup> газа). Процесс абсорбционного отбензинивания применяют при содержании углеводородов  $C_{3+}$  до 250 г/м<sup>3</sup> газа, а процесс адсорбционного отбензинивания - при содержании углеводородов  $C_{3+}$  1-20 г/м<sup>3</sup> газа.

### **6.1. Извлечение тяжелых углеводородов методом низкотемпературной сепарации**

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

Принципиальная технологическая схема установки НТС представлена на рис. 6.1. По этой схеме газ из скважины поступает по входной сепаратор 1, где от газа отделяется пластовая вода с ингибиторами и сконденсировавшийся газовый конденсат. Далее газ охлаждается в регенеративных теплообменниках 2 и 3 и направляется через дроссель 4 в низкотемпературный сепаратор 5. За счет перепада давлений в дросселе 4 понижается температура газа. Вместо дросселя 4 может использоваться детандер или испаритель (в случае низкого давления сырьевого газа).

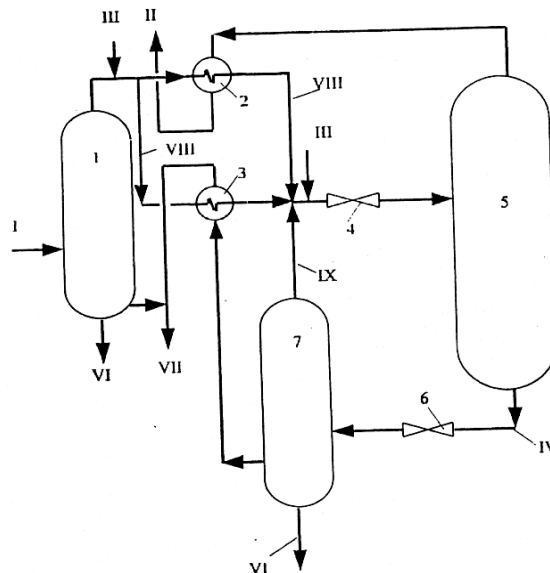


Рис. 6.1. Принципиальная технологическая схема установки НТС

1- входной сепаратор; 2, 3 - регенеративные теплообменники; 4- дроссель (детандер, испаритель холодильной машины); 5 - низкотемпературный сепаратор; 6- дроссель; 7- сепаратор нестабильного конденсата

I - газ из скважины; II - отсепарированный газ; III - регенерированный ингибитор гидратообразования; IV - нестабильный конденсат и водный раствор ингибитора гидратообразования;

V - газ выветривания конденсата; VI - ингибитор гидратообразования на регенерацию;

VII - нестабильный конденсат; VIII - частично отсепарированный газ; IX - газ разгазации

Жидкая фаза IV из низкотемпературного сепаратора 5 проходит дроссель 6 и поступает в сепаратор 7, где из нее выветривается образовавшийся при дросселировании газ V. Для предупреждения гидратообразования в поток газа перед теплообменниками 2 и 3 и перед дросселем 4 подается гликоль или метанол.

Эффективность работы установок НТС зависит от состава исходного газа и температуры и давления в низкотемпературном сепараторе. Давление сепарации определяется давлением исходного газа. В пределах обычно используемых давлений (5,0-7,5 МПа) оно мало влияет на степень извлечения компонентов  $C_{3+}$ .

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

Для лучшего извлечения тяжелых углеводородов при их сравнительно низком содержании в исходном газе используются два способа: сорбция в потоке и изоэнтропийное расширение газа. Сорбция в потоке - это впрыск в поток газа перед низкотемпературным сепаратором стабильного газового конденсата или других углеводородных жидкостей для утяжеления состава газа. Изоэнтропийное расширение газа - это расширение газа в детандерах, позволяющее использовать энергию газа для других целей, например, для перекачки жидкостей, генерации электроэнергии и т.п. Для такого расширения газа необходимо иметь высокое его начальное давление.

По мере разработки месторождения из-за снижения начального давления газа и облегчения его состава эффективность процесса НТС постоянно снижается, и поэтому его целесообразно использовать только на небольших месторождениях с коротким сроком разработки, а также для первичной обработки газа на промыслах с последующей его подачей на ГПЗ. В ряде случаев при снижении начального давления газа перед входным сепаратором установки НТС устанавливают дожимной компрессор, повышающий давление газа (компрессионный метод отбензинивания), или же вместо дросселя на входе газа в низкотемпературный сепаратор помещают холодильную машину для снижения температуры газа.

## **6.2. Извлечение тяжелых углеводородов методом низкотемпературной конденсации**

Принципиальное отличие процесса низкотемпературной конденсации (НТК) от процесса НТС - это использование более низких температур (доминус 90 - минус 120°C) за счет дополнительного охлаждения потока сырьевого газа.

Принципиальная схема процесса НТК приведена на рис. 6.2.

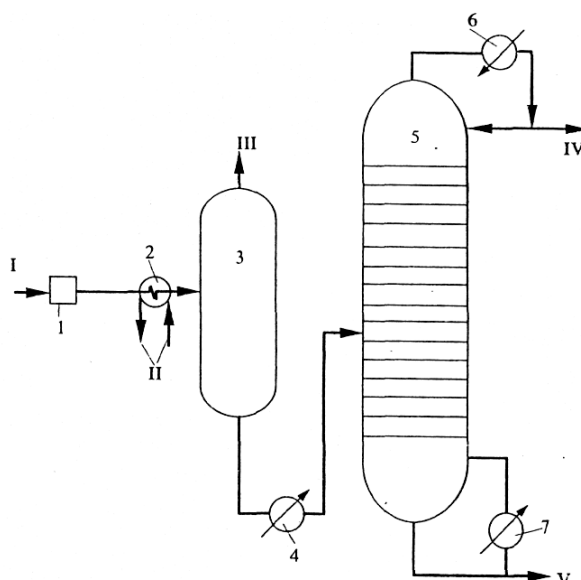


Рис. 6.2. Принципиальная схема установки НТК

1 - блок осушки газа; 2 - холодильник; 3 - сепаратор; 4 - нагреватель;  
 5 - колонна-деэтанализатор; 6 - конденсатор-холодильник; 7 - ребойлер  
 I - исходный газ; II - хладагент; III - отсепарированный газ (метан);  
 IV - этан; V - углеводороды  $C_{3+}$

В целом технологические схемы процесса могут различаться по числу ступеней сепарации (одно-, двух- и трехступенчатые), по виду источников холода (с внешним, внутренним и комбинированным холодильным циклом) и по составу получаемого целевого продукта ( $C_{2+}$  и  $C_{3+}$ ). В свою очередь внешний холодильный цикл (использование холодильных машин и затраты энергии извне) может быть с однокомпонентным хладагентом или многокомпонентным (смешанным) хладагентом. Внутренний холодильный цикл (использование энергии самого перерабатываемого газа) может быть с дросселированием технологических потоков и с узлом детандирования газа. Установки с внешними холодильными циклами рекомендуется использовать при переработке газов с большим содержанием компонентов  $C_{3+}$ , а с внутренними - при малом содержании углеводородов  $C_{3+}$ , но при высоком начальном давлении газа.

Для подвода холода в холодильнике 2 используются холодильные машины (компрессоры), подключенные для перекачки хладагента по следующему замкнутому контуру: холодильник 2 → холодильная машина → холодильник для охлаждения сжатого хладагента → дроссель → холодильник

2. В качестве хладагентов могут использоваться этан, этилен, пропан, аммиак и др. (однокомпонентный хладагент) или смеси углеводородов (многокомпонентный хладагент). Использование внешних холодильных циклов позволило достичь степени извлечения этана 87%, пропана - 96%, бутана и высших - 100%.

Использование для выработки холода турбодетандеров нового типа, позволяющих конденсировать внутри себя до 20% жидкости, и создание новых высокоэффективных теплообменников и теплоизоляционных материалов, исключаящих потери низкотемпературного холода, позволили сделать процесс НТК наиболее экономичным по сравнению с другими способами даже при низком давлении исходного газа и широком изменении его состава.

Современные турбодетандерные заводы работают в широком диапазоне изменения рабочих параметров:

- сырьевой газ - нефтяной и природный;
- давление сырьевого газа - 0,7-11 МПа;
- температура на выходе из турбодетандера - до минус 120°C;
- степень извлечения этана - до 87%, пропана - до 96%, бутана и высших - до 100%;
- пропускная способность по газу - от 100 млн. м<sup>3</sup>/год до 15 млрд. м<sup>3</sup>/год.

Принципиальная схема НТК с применением детандера представлена на рис. 6.3. Товарный газ, уходящий с установки, для повышения давления компримируется в турбодетандере 9. привод которого осуществляется за счет энергии газа из сепаратора 5. Образовавшаяся в турбодетандере двухфазная смесь с содержанием жидкости до 20% мас., направляется в сепарационную часть ректификационной колонны 8. Жидкость, стекая вниз по колонне, создает поток орошения.



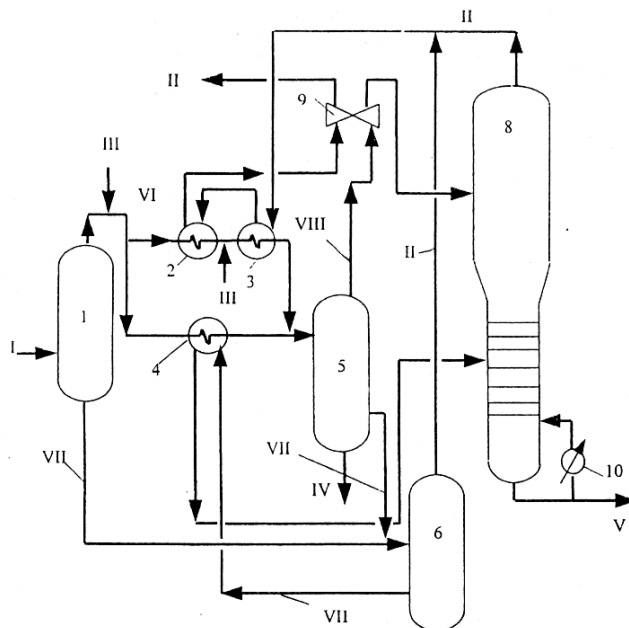


Рис. 6.3. Принципиальная схема НТК с использованием турбодетандера  
 1 - входной сепаратор; 2,3,4 - теплообменники; 5 - сепаратор 2-й ступени; 6 – сепаратор конденсата; 8 - ректификационная колонна-сепаратор; 9 - турбодетандер; 10-рибойлер  
 I- сырьевой газ; II - товарный газ; III - регенерированный ингибитор гидратообразования;  
 IV - ингибитор гидратообразования на регенерацию; V - углеводороды  $C_{3+}(C_{2+})$ ;  
 VI - частично отсепарированный газ; VII - жидкие углеводороды; VIII - осушенный газ

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

В условиях эксплуатации месторождения при облегчении состава исходного газа эффективность охлаждения в детандере увеличивается при постоянном давлении на его входе, то есть снижение степени извлечения целевых компонентов из облегчающегося состава газа будет компенсироваться автоматическим снижением температуры в детандере.

Назначение в циклах НТК ректификационной колонны-деэтанализатора - это удаление из жидкой фазы (газового бензина или конденсата) всего метана и всего этана. Допустимое содержание пропана в ректификате

деэтанализаторасоставляет не более 2% от массы этана в ректификате, а содержание этана в остатке деэтанализатора - не более 2% от массы пропана в остатке.

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

Разновидностью схемы НТК является процесс низкотемпературной ректификации (НТР), особенность которого заключается в отсутствии предварительной сепарации сконденсировавшихся углеводородов и в подаче двухфазного охлажденного потока в середину ректификационной колонны. Таким образом, весь поток сырьевого газа подвергается деметанизации в ректификационной колонне, при этом температура ее верха должна быть ниже, чем в деметанизаторе по схеме НТК, для заданной степени извлечения этана. В зависимости от принципиальной схемы ректификационные колонны установок НТР делятся на ректификационно-отпарные (рис. 6.4а) и конденсационно-отпарные (рис. 6.4б).

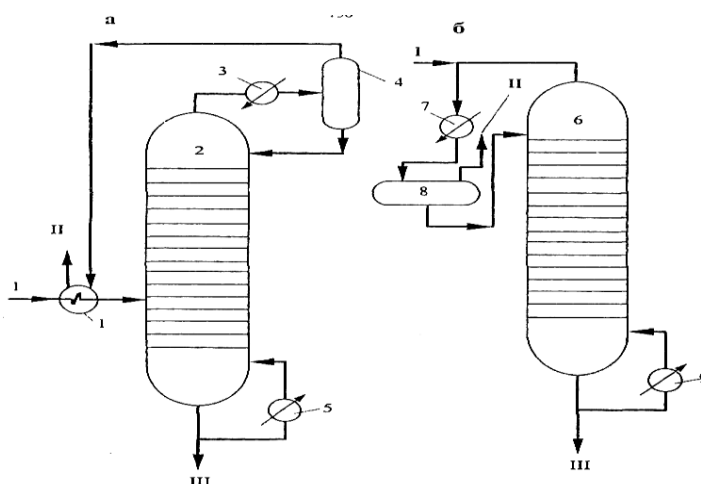


Рис. 6.4. Принципиальные схемы процесса НТР

(а - с ректификационно-отпарной колонной; б - с конденсационно-отпарной колонной):

1 - теплообменник; 2 - ректификационно-отпарная колонна; 3 - конденсатор-холодильник; 4,8 - сепараторы; 5,9 - ребойлеры; 6- конденсационно-отпарная колонна; 7 - холодильник с внешним холодильным циклом

I - охлажденный сырьевой газ; II - отбензиненный газ; III- широкая фракция углеводородов (ШФЛУ)

## **ЛЕКЦИЯ №7. Процессы абсорбционного и адсорбционного отбензинивания газов**

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

Сущность процесса абсорбции заключается в поглощении (растворении) тяжелых углеводородов газа в абсорбенте с последующей их десорбцией (отпаркой) из абсорбента. Движущей силой абсорбции является разность парциальных давлений извлекаемого компонента в газовой и жидкой фазах. Абсорбированные на поверхности жидкости молекулы определяют значение поверхностного натяжения жидкости. С ростом молекулярной массы углеводородов снижается значение их поверхностного натяжения. Поэтому из газа в первую очередь абсорбируются компоненты с большой молекулярной массой, которые сильнее снижают поверхностное натяжение жидкости. Для эффективного протекания процесса абсорбции необходимы противоток газа и абсорбента и образование развитой поверхности соприкосновения фаз. Абсорбция сопровождается выделением тепла, в результате чего газ и абсорбент нагреваются, причем температура нагрева абсорбента выше температуры газа, так как тепло непосредственно

сообщается абсорбенту, а газ нагревается только за счет теплообмена между ним и абсорбентом.

Отношение количества поглощенного компонента газа (моль) к количеству этого компонента в исходном газе (моль) называется коэффициентом извлечения компонента  $\varphi$ . Для определения коэффициента извлечения компонента  $\varphi$  в зависимости от числа теоретических тарелок в абсорбере, расходов газа и абсорбента и термодинамических условий процесса абсорбции Кремсером получено уравнение:

$$\varphi = (A^{n+1} - A) / (A^{n+1} - 1),$$

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

Фактор абсорбции компонента  $A$  определяется по уравнению:

$$A = L / (KV),$$

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

Из последнего уравнения следует, что чем легче компонент, тем хуже он поглощается абсорбентом (у него больше значение  $K$ ).

На основании уравнения Кремсера составлена диаграмма, связывающая фактор абсорбции  $A_s$  коэффициентом извлечения компонента  $\varphi$ .

### **7.1. Применяемые абсорбенты**

Абсорбент для извлечения из газа тяжелых углеводородов должен отвечать следующим требованиям:

- температуры его застывания и помутнения должны быть ниже самой низкой рабочей температуры в абсорбере во избежание застывания абсорбента или резкого повышения его вязкости;
- не содержать сернистых соединений, которые подвергаются деструкции при высоких температурах в десорбере и загрязняют товарную продукцию установки;

- не содержать смол и механических примесей, которые загрязняют оборудование и аппараты;
- иметь узкие интервалы кипения - не более 100°C, предпочтительно 50-70°C, для обеспечения стабильности состава абсорбента;
- иметь минимальное содержание алкенов во избежание их окисления кислородом воздуха;
- иметь высокую плотность;
- обладать большой избирательностью по отношению к целевым компонентам, извлекаемым из газа;
- давление насыщенных паров абсорбента должно быть минимальным во избежание его потерь с отбензиненным газом;
- иметь относительно низкую вязкость при рабочих температурах и давлениях для хорошей перекачиваемости и эффективного массообмена;
- быть устойчивым против пено- и эмульсиеобразования, дешевым и по возможности производиться из продукции разрабатываемого месторождения.

Выбор абсорбента должен исходить из правила "подобное растворяется в подобном" и поэтому наилучшими абсорбентами по коэффициенту извлечения этана, пропана и бутанов будут являться бензиновые фракции, однако они будут неудовлетворительно регенерироваться в десорберах из-за большого уноса вместе с извлеченными углеводородами. Поэтому на практике абсорбент выбирают таким образом, чтобы его температура начала кипения была на 50-80°C выше температуры кипения самого тяжелого из извлекаемых компонентов газа. Наиболее часто в качестве абсорбентов используют керосиновые или дизельные фракции нефти и газового конденсата с молекулярной массой 140-200.

## **7.2. Влияние основных факторов на процессы абсорбции и десорбции**

Основными факторами, влияющими на процесс абсорбции, являются температура, давление, количество теоретических тарелок в абсорбере, удельный расход (кратность циркуляции) абсорбента и скорость газа в

абсорбере. Температура и давление процесса определяют константы фазового равновесия извлекаемых компонентов: с понижением температуры и повышением давления константа фазового равновесия уменьшается и увеличивается фактор абсорбции.

Температура. С понижением температуры процесс абсорбции протекает эффективнее. Обычно температура процесса составляет 10-30°C (при охлаждении газа перед абсорбером до 0-10°C). В последние годы широко начали применять низкотемпературную абсорбцию (НТА) при температуре в абсорбере минус 20 – минус 60°C и даже до -100°C. НТА позволяет повысить абсорбционную способность абсорбента, применять более легкие абсорбенты с молекулярной массой 100-140, снизить расход абсорбента и общие затраты на процесс на 25-50%. Из всех факторов именно понижение температуры наиболее эффективно влияет на абсорбцию. Температура десорбции устанавливается на основании технико-экономического анализа оптимальных условий разделения извлеченных компонентов и абсорбента и обычно колеблется от 70 до 250°C.

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

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

Удельный расход (кратность циркуляции) абсорбента. Удельный расход (другое название - кратность циркуляции) абсорбента - это отношение количества тощего (регенерированного) абсорбента, подаваемого на верхнюю тарелку абсорбера, к количеству газа, подаваемого в абсорбер. С повышением удельного расхода абсорбента коэффициент извлечения целевых углеводородов увеличивается, однако при больших удельных расходах коэффициент извлечения увеличивается непропорционально и в некоторых случаях даже незначительно. Поэтому оптимальное значение удельного расхода абсорбента определяется экспериментально с учетом технико-экономических показателей и обычно составляет от 0,5 до 5,0 л/м<sup>3</sup> газа.

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

### **7.3. Технологические схемы установок**

Простейшая (исторически первая) технологическая схема установки абсорбционно-отбензинивания газов приведена на рис. 7.1. По этой схеме сырьевой газ I поступает под нижнюю тарелку абсорбера 1, на верхнюю тарелку которого подают тощий (регенерированный) абсорбент VI. В результате контакта в абсорбере абсорбент поглощает тяжелые углеводороды из газа, уходит с низа абсорбера, нагревается в теплообменнике 2 и нагревателе 3 и поступает в десорбер 4. Выходящие с верха десорбера тяжелые углеводороды конденсируются в холодильнике 5 и поступают в емкость орошения 6. Часть жидких углеводородов из емкости 6 подают на орошение десорбера, а балансовое количество выводят с установки. Тепло в куб

десорбера подводят при помощи рибойлера 7. Тощий (регенерированный) абсорбент забирают из куба десорбера, охлаждают в теплообменнике 2 и холодильнике 8 и вновь подают на верхнюю тарелку абсорбера. С верха абсорбера отводят отбензиненный газ II.

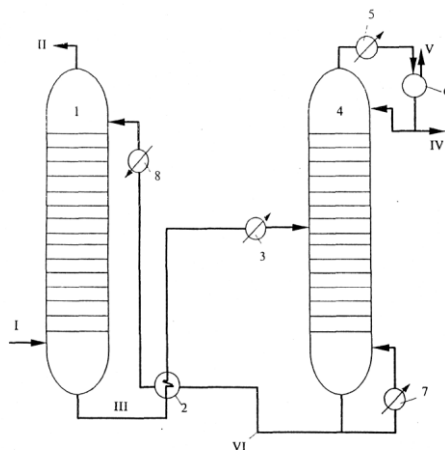


Рис. 7.1. Принципиальная технологическая схема установки абсорбционно-отбензинивания газов

1 - абсорбер; 2 - теплообменник; 3 - нагреватель; 4 - десорбер; 5 - конденсатор-холодильник;  
 6 - емкость орошения; 7 - рибойлер; 8 - холодильник;  
 I - сырьевой газ; II - отбензиненный газ; III - насыщенный абсорбент; IV - широкая фракция  
 извлеченных углеводородов (ШФЛУ); V - несконденсированные углеводороды;  
 VI - тощий (регенерированный) абсорбент

По этой схеме значительная часть абсорбированных углеводородов теряется с несконденсированными углеводородами V (метан+этан) из емкости орошения 6. Для устранения этого недостатка предложена схема с абсорбционно-отпарной колонной (АОК), работающей под промежуточным давлением между абсорбером и десорбером (1,0-4,0 МПа) и предназначенной для выделения метана и этана из насыщенного абсорбента до десорбера (рис. 7.2).



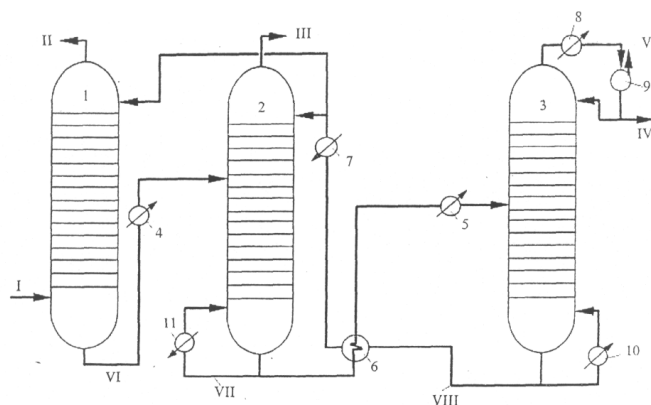


Рис. 7.2. Принципиальная технологическая схема установки отбензинивания с АОК  
 1 - абсорбер; 2 - АОК; 3 - десорбер; 4,5 - нагреватели; 6 - теплообменник; 7 - холодильник; 8-конденсатор-холодильник; 9 - емкость орошения; 10,11 - рибойлеры;  
 I-сырьевой газ; II - отбензиненный газ; III - топливный газ (метан+этан); IV – широкая фракция извлеченных углеводородов (ШФЛУ); V - несконденсированные углеводороды; VI- насыщенный абсорбент; VII - частично регенерированный абсорбент; VIII- тощий (регенерированный) абсорбент

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

Для уменьшения потерь легких фракций абсорбента с отбензиненным газом применяют двухступенчатую абсорбцию, когда в абсорбер подаются два абсорбента (легкий и тяжелый), при этом легкий абсорбент вводят в абсорбер ниже тяжелого (рис. 7.3).

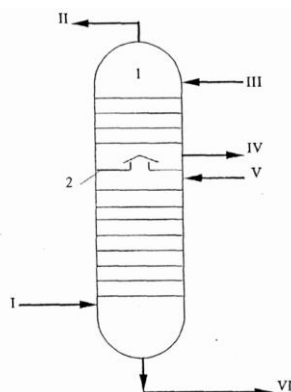


Рис. 7.3. Принципиальная схема двухступенчатого абсорбера  
 1 - абсорбер; 2 - полуглухая тарелка  
 I - сырьевой газ; II - отбензиненный газ; III, IV - соответственно, тощий и насыщенный тяжелый абсорбент; V, VI - соответственно, тощий и насыщенный легкий абсорбент

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

Анализ распределения температур по высоте абсорберов на различных установках показал, что интенсивность нагрева абсорбента наиболее высока в верхней и нижней частях аппарата, так как на верхних тарелках поглощается основное количество метана и этана, а на нижних - бутанов и пентанов. Эти исследования послужили основой для разработки технологической схемы абсорбции с предварительным отбензиниванием (извлечение бутанов и пентанов) сырьевого газа и насыщением метаном и этаном тощего абсорбента (рис. 7.4). По этой схеме тепло абсорбции этих компонентов отводится вне абсорбера, а в самом абсорбере в основном извлекается пропан.

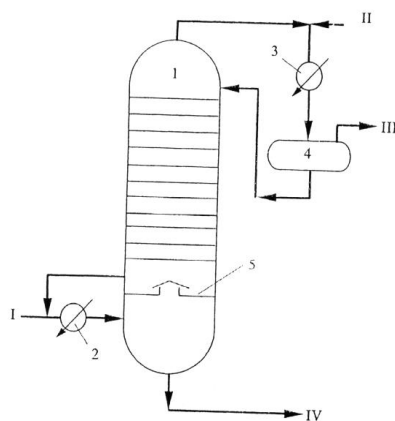


Рис.7.4. Схема абсорбера с предварительным отбензиниванием газа и насыщением тощего абсорбента:

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

#### 7.4. Процессы адсорбционного отбензинивания газов

При разработке газоконденсатных месторождений возникла необходимость отбензинивания больших потоков газа с малым содержанием извлекаемых углеводородов (1-20 г/м<sup>3</sup>). Для отбензинивания таких газов применяется адсорбционный процесс, который к настоящему времени модифицирован в короткоцикловую адсорбцию (КЦА), при осуществлении которой одновременно с углеводородами извлекается и вода. Технологическая схема процесса КЦА практически не отличается от технологической схемы процесса адсорбционной осушки газа (рис. 5).

При использовании процесса КЦА необходимо соблюдать следующие условия:

- скорость потока газа должна быть такой же, как при осушке газа адсорбентами (не менее 0,15-0,30 м/с). Это позволяет увеличить срок службы адсорбента;
- время цикла адсорбции при извлечении из газа углеводородов C<sub>5+</sub> должно быть не менее 15 мин., а углеводородов C<sub>3+</sub> - от 15 до 60 мин. Продолжительность цикла адсорбции при извлечении определенного компонента должна быть равна времени работы слоя до проскока этого компонента;
- высота слоя адсорбента должна быть не менее 4,5 м;
- температура регенерации должна быть равна, как минимум, 230°C. Если в газе содержатся углеводороды C<sub>5+</sub>, то ее желательно повысить до 260-315°C;
- при проектировании установки КЦА (стадия десорбции) желательно использование искусственного холода вместо обычного воздушного охлаждения для лучшей конденсации извлеченных углеводородов при регенерации адсорбента.

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

Тип применяемых цеолитов - NaX, CaX и др. Иногда адсорбционный слой может состоять из нескольких адсорбентов.

Стадия адсорбции протекает при температурах 30-70°C и при давлении перерабатываемого газа. Стадия десорбции и охлаждения адсорбента может осуществляться по технологической схеме с замкнутым циклом газа регенерации, который после охлаждения и выделения из него углеводородов  $C_{3+}$  вновь возвращают на стадию десорбции. В ряде случаев на установках КЦА применяют открытый цикл, когда газ регенерации отбирается из потока сырьевого газа, используется для охлаждения адсорбента, нагревается, проходит адсорбер, находящийся в стадии десорбции, и охлаждается, в результате чего из него конденсируются углеводороды  $C_{3+}$  (из-за их большего содержания в газе после десорбера по сравнению с исходным газом). Газ после выделения углеводородов  $C_{3+}$  возвращают в поток сырьевого газа. В этом случае замкнутого контура циркуляции газа регенерации нет. Количество газа регенерации должно быть минимально необходимым, чтобы концентрация в нем извлекаемых (конденсирующихся) углеводородов была максимальной для более эффективного проведения стадии конденсации.

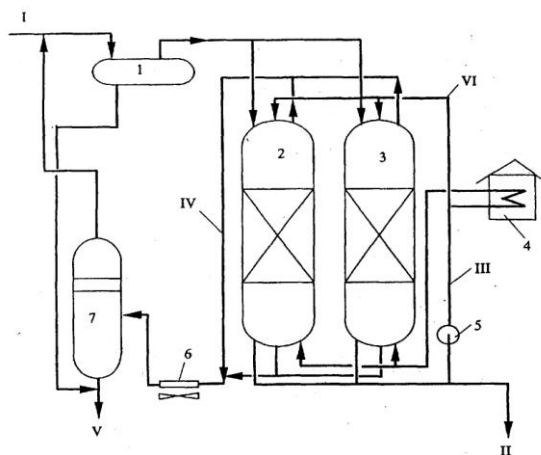


Рис. 7.5. Принципиальная технологическая схема процесса адсорбционного отбензинивания газа:

1 - сепаратор; 2,3 - адсорберы-десорберы; 4 - трубчатая печь; 5 - газодувка;  
6 - конденсатор-холодильник; 7 - сепаратор

I - сырьевой газ; II - отбензиненный газ; III - отбензиненный газ на десорбцию;

IV - газ десорбции; V - углеводороды  $C_{3+}$ ; VI - отбензиненный газ на охлаждение адсорбента

## **ЛЕКЦИЯ №8. Стабилизация газовых конденсатов**

Пластовая продукция ряда месторождений наряду с газообразными компонентами содержит также пентан и более тяжелые углеводороды ( $C_{5+}$ ), смесь которых принято называть газовым конденсатом. Наряду с углеводородами  $C_{5+}$  конденсаты содержат также пропан, бутан и другие соединения. Одни конденсаты обладают ярко выраженным метановым характером, в других преобладают нафтенновые или ароматические углеводороды. Газовый конденсат одного и того же месторождения может иметь различные показатели. Это зависит, с одной стороны, от снижения пластового давления месторождения в ходе разработки, с другой - от режима эксплуатации установок, где производится выделение тяжелых углеводородов из газа. Углеводородные конденсаты, получаемые при добыче природного газа, необходимо подвергать стабилизации перед дальнейшей переработкой с целью извлечения низкокипящих углеводородов (до  $C_4-C_5$ ), а при переработке сернистого конденсата - и сероводорода.

Для стабилизации газового конденсата используются три метода:

1. ступенчатое выветривание (сепарация, дегазация);
2. ректификация в стабилизационных колоннах;
3. комбинирование сепарации и ректификации.

### **8.1. Технология стабилизации конденсата дегазацией**

Стабилизация газового конденсата дегазацией или сепарацией основана на снижении растворимости низкокипящих углеводородов в конденсатах при повышении температуры и понижении давления. Обычно такая технология процесса стабилизации применяется на месторождениях, имеющих низкий конденсатный фактор. Для стабилизации конденсата можно применять одно-, двух- и трехступенчатые схемы дегазации. Выбор количества ступеней зависит от содержания низкокипящих углеводородов в конденсате: чем оно больше, тем необходимо большее число ступеней. Это объясняется тем, что

при увеличении числа ступеней доля отгона на каждой из них уменьшается, а уменьшение доли отгона влечет за собой и уменьшение уноса в газовую сферу целевых углеводородов конденсата.

Принципиальная технологическая схема установки стабилизации газового конденсата двухступенчатой дегазацией приведена на рис. 8.1. При ступенчатой дегазации газа давление на последующей ступени всегда меньше давления на предыдущей.

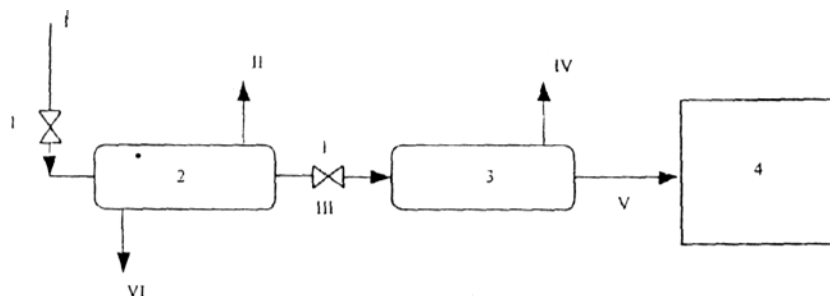


Рис. 8.1. Принципиальная технологическая схема дегазации газового конденсата  
 1 - дроссели; 2,3 - сепараторы первой и второй ступени дегазации; 4 - товарная емкость  
 I - нестабильный конденсат; II - газы дегазации первой ступени;  
 III - разгазированный конденсат; IV - газы дегазации второй ступени;  
 V - конденсат в товарный парк; VI – вода

Основные преимущества схем дегазации - это простота технологии, низкие металло- и энергоемкость процесса. Основной недостаток - это нечеткое разделение углеводородов, одни из которых являются целевыми для газов стабилизации, а другие - для стабильного газового конденсата.

## 8.2. Технология стабилизации конденсата ректификацией

Сбор и утилизация газов дегазации конденсата связаны с большими энергетическими затратами, поэтому при больших объемах перерабатываемого конденсата применяют стабилизацию с использованием ректификационных колонн. Она имеет ряд преимуществ, в частности, энергия нестабильного конденсата рационально используется, полученный стабильный конденсат отличается низким давлением насыщенных паров и др. Ректификационная стабилизация газового конденсата проводится чаще всего в двух или трех колоннах, что дает возможность, кроме газов стабилизации и

стабильного конденсата, получить пропан-бутановую фракцию (или пропан и бутан). На современных установках обычно применяют комбинирование процессов сепарации и ректификации, что позволяет повысить технологическую гибкость процесса и уменьшить энергозатраты.

На рис. 8.2 представлена принципиальная схема типовой установки стабилизации конденсата с использованием двух ректификационных колонн.

Первой ступенью стабилизации по этой схеме является дегазация конденсата в сепараторе 1. Отсепарированная жидкость из сепаратора разделяется на два потока. Один из них нагревается в теплообменнике 2 и поступает в питательную секцию абсорбционно-отпарной колонны 3 (АОК); другой в качестве орошения подается на верхнюю тарелку АОК. Технологический режим в АОК следующий: давление 1,9-2,5 МПа; температура вверху 15-20°C, внизу - 170-180°C. Ректификатом АОК является фракция, состоящая в основном из метана и этана (III), остатком - деэтанализированный конденсат. Обычно газ сепарации из сепаратора 1 объединяют с верхним продуктом АОК и после дожатия направляют в магистральный газопровод.

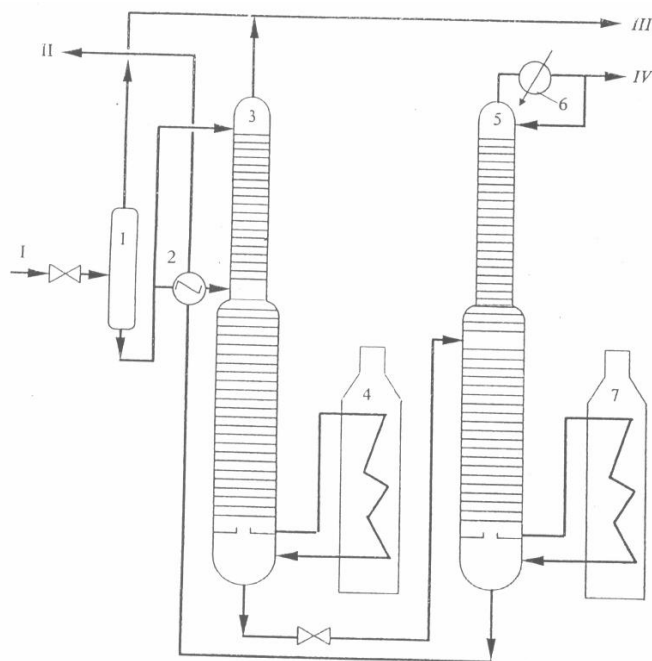


Рис. 8.2. Типовая схема стабилизации конденсата с ректификацией  
 I - нестабильный конденсат; II - стабильный конденсат; III - газы стабилизации; IV - ШФЛУ

1 - сепаратор; 2 - теплообменник; 3 - АОК; 4,7 - трубчатые печи; 5 - стабилизатор; 6 - конденсатор-холодильник

Деэтанализированный конденсат из АОК направляют в стабилизатор 5, работающий по схеме полной ректификационной колонны. С верха стабилизатора 5 отбирают пропан-бутановую фракцию (ПБФ) или широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ) IV, а из куба колонны отводят стабильный конденсат II. Давление в стабилизаторе 5 составляет 1,0-1,6 МПа. Для подвода тепла в кубы колонн 3 и 5 используют трубчатые печи.

На усовершенствованных установках стабилизации конденсата для повышения технологической гибкости и возможности переработки облегченного по фракционному составу конденсата из-за истощения месторождения газ сепарации из сепаратора 1 нагревают и подают в куб АОК как отдувочный газ (рис. 8.3).

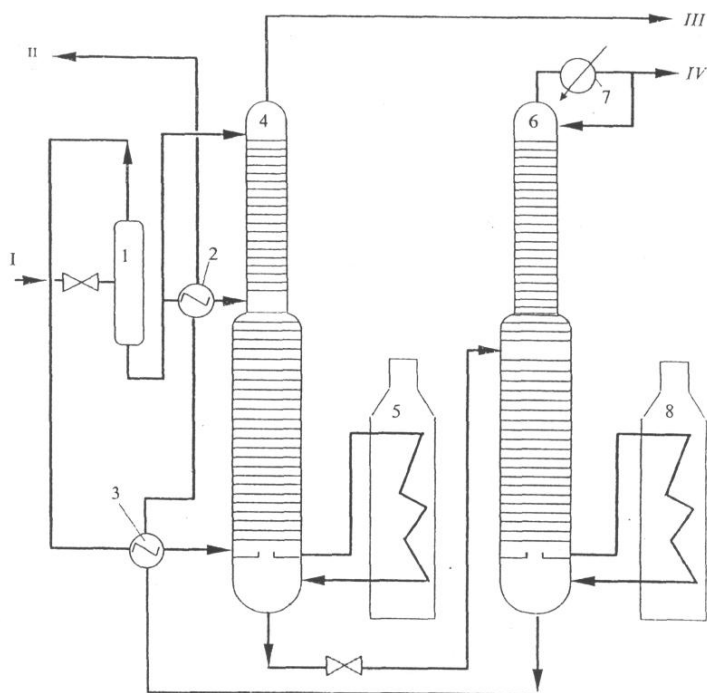


Рис. 8.3. Схема установки стабилизации конденсата с подачей отдувочного газа I - сырой конденсат; II - стабильный конденсат; III - газы стабилизации; IV - ШФЛУ 1 - сепаратор; 2,3 - рекуперативные теплообменники; 4 - АОК; 5,8 - трубчатые печи; 6 - стабилизатор; 7 - конденсатор-холодильник

Использование газа сепарации в качестве отдувочного позволяет в нижней части АОК снизить парциальное давление компонентов  $C_{3+}$ ,



вследствие чего снижаются необходимое паровое число и количество тепла, подводимого в трубчатой печи.

### **Краткая характеристика газовых конденсатов**

Пластовая продукция ряда месторождений наряду с газообразными компонентами содержит также пентан и более тяжелые углеводороды ( $C_{3+}$ ). По форме статической отчетности 34 ТП углеводороды -  $C_{5+}$  принято называть газовым конденсатом. На практике пользуются также термином стабильный конденсат. Этот продукт наряду с углеводородом  $C_{5+}$  содержит также пропан, бутан и другие соединения. Стабильные конденсаты отвечают требованиям ГОСТ 51.60—80 (см. табл. 1.5).

Одни конденсаты обладают ярко выраженным метановым характером (Марковское), в других преобладают нафтеновые углеводороды (Усть-Чесальское, Бованенковское). В некоторых конденсатах содержатся в значительном количестве ароматические углеводороды. К примеру, в конденсатах Митрофановского, Некрасовского, Кульбешкакского, Усть-Лабинского месторождений их количество составляет 46—63%.

Стабильный конденсат одного и того же месторождения может иметь различные показатели. Это зависит, с одной стороны, от снижения пластового давления месторождения, с другой— от режима эксплуатации установок, где производится выделение тяжелых углеводородов из газа. Так, снижение изотермы на установках НТС повышает степень конденсации углеводородов  $C_5$ ,  $C_6$ , что в свою очередь приводит к увеличению содержания легких фракций в конденсате. Особенно существенно влияние температуры сепарации на фракционный состав конденсата при его незначительном содержании в пластовом газе и высоком содержании высококипящих фракций.

Физико-химические характеристики конденсатов определяют их товарные свойства.

Для оценки возможности получения из конденсатов отдельных марок моторных топлив установлена их единая технологическая классификация по отраслевому стандарту ОСТ 51.56—79. Согласно этой классификации конденсаты анализируются по следующим показателям: давление насыщенных паров, содержание серы, фракционный состав, содержание ароматических углеводородов и парафинов, температура застывания.

По содержанию общей серы конденсаты подразделяют на три класса:

I — бессернистые и малосернистые с массовой долей общей серы не более 0,05%. Эти конденсаты не нуждаются в очистке от сернистых соединений;

II — сернистые с содержанием общей серы от 0,05 до 0,8%. Необходимость очистки конденсатов этого класса и его дистиллятных фракций в каждом конкретном случае решается в зависимости от исходных требований;

III — высокосернистые с содержанием общей серы выше 0,80%. Включение узла очистки от сернистых соединений в схемы переработки этих конденсатов обязательно.

По массовой доле ароматических углеводородов в газовых конденсатах они разделяются на три типа:  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$ . К типам  $A_1$ ,  $A_2$  и  $A_3$  относятся конденсаты, содержащие более 20, 15—20 и менее 15% ароматических углеводородов соответственно.

По содержанию алкановых углеводородов нормального ряда во фракции с началом кипения выше 200 °С и возможности получения топлива для реактивных двигателей, зимних дизельных видов топлива и жидких парафинов газовые конденсаты разделяются на четыре вида —  $H_1$ ,  $H_2$ ,  $H_3$  и  $H_4$ :

$H_1$  — высокопарафинистые, во фракции которых с температурой кипения 200—320 °С содержание комплексобразующих составляет не менее 25% (масс.). Из этих конденсатов можно получить жидкие w-алканы и

реактивное и дизельное топливо с использованием процесса депарафинизации;

$H_2$  — парафинистые, во фракции 200—320 °С содержится 18—25% (масс.) комплексообразующих;

$H_3$  — малопарафинистые, содержание комплексообразующих во фракции 200—320 °С — 12—18% (масс.);

$H_4$  — беспарафинистые, содержание в дизельной фракции комплексообразующих — менее 12% (масс.).

По фракционному составу конденсаты подразделены на три группы —  $\Phi_1$ ,  $\Phi_2$  и  $\Phi_3$ :

$\Phi_1$  — конденсаты облегченного фракционного состава, содержащие бензиновые фракции не менее 80% (масс.), выкипающие не выше 250 °С;

$\Phi_2$  — Конденсаты промежуточного фракционного состава, выкипающие в пределах температур 250—320 °С;

$\Phi_3$  — конденсаты выкипающие выше 320 °С.

Таким образом, для газового конденсата устанавливается шифр технологической характеристики, по которому определяется целесообразное направление его переработки. К примеру, конденсат Шатлыкского месторождения обозначается шифром  $1A_3H_1\Phi_3$ . Входящие в него символы расшифровываются следующим образом:

1 — класс: содержание общей серы в конденсате составляет не более 0,05% (масс.);  $A_3$  — тип конденсата: содержание ароматических углеводородов менее 15% (масс.);  $H_1$  — вид: высокопарафинистый конденсат, во фракции 200—320 °С содержание комплексообразующих составляет не менее 25% (масс.);  $\Phi_3$  — фракционный состав: содержание конденсатов выкипающих выше 320 °С.

Сернистые и высокосернистые конденсаты в основном имеют низкие температуры помутнения и застывания (ниже минус 60 °С), за исключением конденсатов, содержащих большое количество твердых парафинов ( $C_{16+}$ ). Содержание твердых парафинов в конденсатах ряда

месторождений составляет: Урта-булак — 2,7, Денгизкуль — 1,8, Хаузак — 0,68, Бештентяк — 3,8, Рават- 1,35, Ширяевское — 1,33% (масс.).

Конденсаты по концентрации и составу сернистых соединений Г. С. Акоповой условно разделены на 3 группы — С<sub>1</sub>С<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>:

С<sub>1</sub> — конденсаты, содержащие в основном тиоловую серу (месторождения Бухарское, Оренбургское, Кокуйское, Кумжинское, Ванейвисское);

С<sub>2</sub> — конденсаты, содержащие в основном сульфидную серу (месторождения Учкыр, Кандым, Даяхатын, Денгизкуль, Ур-табулак, Хаузак);

С<sub>3</sub> — конденсаты, содержащие в одинаковых количествах тиоловую и сульфидную серу (месторождения Совхозное, Западная Прорва, Северный Мубарек).

Ряд сернистых соединений конденсатов обладает более низ-кон термической стабильностью, чем углеводороды. При нагревании в процессе переработки они претерпевают различные превращения, в результате чего выделяется значительное количество сероводорода и тиолов, корродирующих аппаратуру и ухудшающих качество продуктов переработки.

Значение температуры при нагревании, выше которой начинается разложение сернистых соединений конденсата, принято называть пороговым. Знание порога термостабильности конденсатов (ТССК) служит дополнительной характеристикой, необходимой для выбора режима переработки сернистых конденсатов и при использовании продуктов их переработки.

На основании экспериментальных исследований установлено, что порог термостабильности для одних конденсатов характеризуется выделением тиолов (месторождения Кокуйское, Оренбургское, Бухарское), а для других — образованием сероводорода (месторождение Уртабулак).

Установлено, что при нагревании сернистых конденсатов в первую очередь происходит выделение тиолов, а затем сероводорода. При высоких температурах преобладает выделение сероводорода. При этом тиолы и сероводород могут быть продуктами разложения сероорганических соединений. Отличие порогов ТССК и составов выделенных из них сернистых соединений служат важной характеристикой при решении вопросов, связанных с их совместной переработкой.

Стабилизация конденсата многоступенчатой дегазацией. Для получения стабильного конденсата в основном применяют процессы ректификации и многоступенчатой дегазации (сепарации), как в отдельности, так и в сочетании между собой.

## РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. - М.: Химия, 2001.- 568 с.
2. Гуревич И.Л.Технология переработки нефти и газа. Часть 1. М.: Химия, 1972, 360с.
3. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть 2. Деструктивная переработка нефти и газа М.: Химия, 1968, 376с.
4. Технология переработки нефти. В 2-х частях.Под ред. О.Ф.Глаголевой и В.М.Капустина М.: Химия, КолосС, 2006, 400с.
5. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа Уфа, Гилем, 2002, 671 с.
6. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, КолосС, 2004.
7. Эрих В.Н., Расина М.Г., Рудин М.Г. Химия и технология нефти и газа Л.: ЛО, Химия, 1972.
8. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. Оренбург: ИПК "Газпром-печать", 202, 432 с.
9. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. М.: Химия, 1978.
- 10.Ахметов С. А., Ишмияров М. Х., Кауфман А. А.Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых М: Недра,2009, 844 с.
- 11.Ахметов С. А., Сериков Т. П., Кузеев И. Р.,Баязитов М. И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа Под ред. С. А. Ахметова. СПб.:Недра, 2006, 868 с.
- 12.Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка природных газов. М.: Недра, 1975. 157с.
- 13.Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: Справочник / Под редакцией В.М. Школьников. - М.: Химия, 1989.

- 14.Справочник нефтепереработчика / Под редакцией Г.А. Ластовкина, Е.Д. Радченко, М.Г. Рудина. - Л.: Химия, 1986.
- 15.Радченко Е.Д. Справочник нефтепереработчика. - М.: Химия, 1986.
- 16.Рудин М.Г., Дабкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. М.: Химия, 1980.
- 17.Дияров И.Н., Батуева И.Ю., Садыков А.Н., Солодова Н.Л. Химия нефти. - М.: Химия, 1990.
- 18.Химия нефти и газа / Под ред. В.А. Проскурякова, А.Е. Дабкина. - Л.: Химия, 1989.
- 19.Хорошко С.И., Хорошко А.Н. Сборник задач по химии и технологии нефти и газа. - Минск.: Высшая школа, 1989. - 122 с.

## КУРС ЛЕКЦИЙ

по дисциплине «Технология углеводородных газов»  
для обучающихся направления подготовки бакалавров

18.03.01 - «Химическая технология»

Составитель: д.х.н., профессор кафедры химии ДГТУ Султанов Ю.М.