



FUNDAMENTALS OF NATURAL GAS PROCESSING

SECOND EDITION

Arthur J. Kidnay
William R. Parrish
Daniel G. McCartney



CRC Press
Taylor & Francis Group
Boca Raton London New York

CRC Press is an imprint of the
Taylor & Francis Group, an **informa** business

А. Дж. Кидни, У. Р. Парриш, Д. Маккартни

ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

*Перевод с английского 2-го издания
под редакцией О. П. Лыкова, И. А. Голубевой*

ИЗДАТЕЛЬСТВО
ПРОФЕССИЯ

Санкт-Петербург

2014



ББК 35.514

УДК 665.62

О75

О75 А. Дж. Кидни, У. Р. Парриш, Д. Маккартни. **Основы переработки природного газа** : пер. с англ. яз. 2-го изд. под ред. О. П. Лыкова, И. А. Голубевой. — СПб.: ЦОП «Профессия», 2014. — 664 с., ил.

ISBN 978-5-91884-055-9

ISBN 978-1-420-08519-8 (англ.)

Представлены базовые процессы первичной переработки природного газа: подготовка к переработке, процессы разделения, стабилизации, а также основные нехимические технологии переработки газа на ГПЗ. Выполнен анализ преимуществ, ограничений и диапазонов применения каждой технологии. Дополнительно представлены данные о насосах, компрессорах, теплообменниках и оборудовании для разделения фаз.

Рассматриваются структура газоперерабатывающих заводов и перспективы их развития; обсуждаются проблемы транспортировки газа и капитальные затраты на установки его переработки. Материал по технологиям СПГ (*LNG*) изложен с учетом последних достижений и будущих тенденций в этой области.

Примеры расчетов, контрольные вопросы и задачи позволяют использовать книгу для подготовки студентов старших курсов и аспирантов химико-технологических вузов.

Книга предназначена инженерно-техническим специалистам ГПЗ, НПЗ, газохимических предприятий и научным работникам, занятым в газоперерабатывающей промышленности.

ББК 35.514

УДК 665.62

All rights reserved. Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC.

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

Информация, содержащаяся в данной книге, получена из источников, рассматриваемых издательством как надежные. Тем не менее, имея в виду возможные человеческие или технические ошибки, издательство не может гарантировать абсолютную точность и полноту приводимых сведений и не несет ответственности за возможные ошибки, связанные с использованием книги

ISBN 978-1-420-08519-8 (англ.)

ISBN 978-5-91884-055-9

© 2011 by Taylor & Francis Group, LLC

© ЦОП «Профессия», 2014

© Перевод, оформление: ЦОП «Профессия», 2014

Оглавление

| | |
|--|-----------|
| Предисловие к русскому изданию | 15 |
| Предисловие | 16 |
| Благодарности | 17 |
| Авторы | 17 |
| Глава 1. Базовые понятия | 19 |
| Введение..... | 19 |
| 1.1. Системы единиц и пересчет величин из одной системы в другую | 19 |
| 1.1.1. Основные величины и единицы их измерения..... | 20 |
| 1.1.2. Производные величины и единицы их измерения | 22 |
| 1.1.3. Другие величины, важные в газопереработке | 24 |
| 1.1.4. Математические символы..... | 24 |
| 1.2. Основные химические понятия и важнейшие физические свойства | 25 |
| 1.2.1. Структура веществ и их классификация | 25 |
| 1.2.2. Важные химические свойства..... | 28 |
| 1.2.3. Важные физические свойства..... | 30 |
| 1.2.4. Смеси | 40 |
| 1.3. Методы испытаний | 44 |
| 1.3.1. Коррозия медной пластины..... | 44 |
| 1.3.2. Давление паров по Рейду | 45 |
| 1.4. Элементы термодинамики..... | 45 |
| 1.4.1. Введение | 45 |
| 1.4.2. Первое начало термодинамики | 46 |
| 1.4.3. Формы энергии | 47 |
| 1.4.4. Функции состояния и процесса | 52 |
| 1.4.5. Важные термодинамические процессы..... | 53 |
| 1.4.6. Диаграммы давление—энтальпия | 55 |
| Вопросы для самопроверки..... | 56 |
| Задачи..... | 57 |
| Литература | 57 |
| Глава 2. Насосы | 59 |
| Введение..... | 59 |
| 2.1. Теоретические основы | 61 |
| 2.1.1. Баланс энергии..... | 61 |
| 2.1.2. Напор | 61 |
| 2.2. Центробежные насосы..... | 63 |
| 2.2.1. Мощность и КПД насоса и нагревание жидкости..... | 65 |

| | |
|---|------------|
| 2.2.2. Напор всасывания, высота всасывания, полный напор..... | 67 |
| 2.2.3. Эффективный положительный напор всасывания и кавитация | 68 |
| 2.2.4. Характеристики насоса | 70 |
| 2.2.5. Характеристики гидравлической системы..... | 74 |
| 2.2.6. Законы подобия | 75 |
| 2.2.7. Применение насосов в гидравлических системах | 75 |
| 2.3. Возвратно-поступательные насосы..... | 77 |
| 2.3.1. Базовые сведения о возвратно-поступательных насосах | 78 |
| 2.4. Роторные насосы..... | 80 |
| 2.5. Сравнение центробежных и объемных насосов | 82 |
| 2.5.1. Центробежные насосы | 82 |
| 2.5.2. Объемные насосы..... | 82 |
| Вопросы для самопроверки..... | 83 |
| Задачи..... | 83 |
| Литература | 84 |
| Глава 3. Теплопередача | 85 |
| Введение..... | 85 |
| 3.1. Механизмы теплопередачи..... | 85 |
| 3.1.1. Теплопроводность | 86 |
| 3.1.2. Конвективная теплопередача | 89 |
| 3.1.3. Теплопередача излучением | 90 |
| 3.1.4. Коэффициент теплоотдачи..... | 91 |
| 3.2. Способы отвода и подвода тепла..... | 96 |
| 3.2.1. Способы отвода тепла | 96 |
| 3.2.2. Способы подвода тепла..... | 96 |
| 3.3. Типы теплообменных аппаратов | 97 |
| 3.3.1. Кожухотрубчатые теплообменники | 97 |
| 3.3.2. Теплообменники погружного типа..... | 99 |
| 3.3.3. Теплообменники воздушного охлаждения..... | 100 |
| 3.3.4. Пластинчатые теплообменники | 102 |
| 3.3.5. Пластинчато-ребристые теплообменники..... | 103 |
| 3.3.6. Пластинчатые теплообменники с вытравленными каналами | 106 |
| 3.3.7. Конденсаторы | 106 |
| 3.4. Ребойлеры | 107 |
| 3.4.1. Ребойлер с паровым пространством..... | 108 |
| 3.4.2. Вертикальный рециркуляционный термосифонный ребойлер..... | 109 |
| 3.4.3. Горизонтальный однопроходной термосифонный ребойлер..... | 109 |
| 3.4.4. Вертикальный однопроходной термосифонный ребойлер..... | 110 |
| 3.4.5. Встроенные ребойлеры | 111 |
| Вопросы для самопроверки..... | 111 |
| Задачи..... | 112 |
| Литература | 112 |
| Глава 4. Процессы разделения..... | 113 |
| Введение..... | 113 |
| 4.1. Перегонка..... | 114 |
| 4.1.1. Базовые понятия | 114 |
| 4.1.2. Типы колонн..... | 123 |
| 4.2. Абсорбция..... | 125 |
| 4.2.1. Базовые понятия | 125 |
| 4.2.2. Физическая абсорбция..... | 125 |

| | |
|---|------------|
| 4.2.3. Химическая абсорбция | 126 |
| 4.2.4. Выбор абсорбента..... | 126 |
| 4.2.5. Регенеративный процесс абсорбции | 127 |
| 4.3. Контактные устройства колонн..... | 129 |
| 4.4. Адсорбция..... | 132 |
| 4.4.1. Базовые понятия | 132 |
| 4.4.2. Процесс адсорбции | 136 |
| 4.5. Мембранное разделение | 140 |
| 4.5.1. Базовые понятия | 140 |
| 4.5.2. Процесс мембранного разделения | 142 |
| 4.6. Выводы | 147 |
| Вопросы для самопроверки..... | 148 |
| Задачи..... | 149 |
| Литература | 149 |
| Глава 5. Оборудование для разделения фаз | 151 |
| 5.1. Газожидкостные сепараторы..... | 152 |
| 5.1.1. Первичное разделение | 153 |
| 5.1.2. Гравитационное разделение газа и жидкости..... | 153 |
| 5.1.3. Каплеулавливание | 154 |
| 5.1.4. Гравитационное разделение жидкостей | 158 |
| 5.2. Фильтр-сепараторы и коалесцирующие фильтры | 158 |
| 5.3. Циклонные сепараторы | 160 |
| 5.4. Жидкостные сепараторы | 161 |
| 5.5. Время удержания сепараторов различного назначения | 162 |
| 5.6. Фильтры..... | 163 |
| Вопросы для самопроверки..... | 165 |
| Литература | 166 |
| Глава 6. Общие сведения о газовой промышленности | 169 |
| 6.1. Введение | 169 |
| 6.1.1. Мировое производство и потребление природного газа | 171 |
| 6.1.2. Производство и потребление природного газа в США | 172 |
| 6.2. Источники природного газа | 176 |
| 6.2.1. Сведения из геологии..... | 176 |
| 6.2.2. Запасы..... | 177 |
| 6.2.3. Традиционные источники..... | 178 |
| 6.2.4. Нетрадиционные источники | 180 |
| 6.3. Состав природного газа | 184 |
| 6.3.1. Типичный состав газа из некоторых источников | 184 |
| 6.3.2. Состав газа угольных залежей..... | 186 |
| 6.3.3. Состав сланцевого газа..... | 186 |
| 6.3.4. Примеси..... | 188 |
| 6.4. Классификация природных газов | 188 |
| 6.4.1. Содержание жидкостей..... | 188 |
| 6.4.2. Содержание серы | 190 |
| 6.5. Основные продукты и рынки | 190 |
| 6.5.1. Метан..... | 191 |
| 6.5.2. Этан..... | 191 |
| 6.5.3. Пропан..... | 192 |
| 6.5.4. Этан-пропановая смесь | 192 |
| 6.5.5. Изобутан | 192 |

| | |
|---|------------|
| 6.5.6. Нормальный бутан | 192 |
| 6.5.7. Газоконденсатные жидкости..... | 193 |
| 6.5.8. Газовый бензин..... | 193 |
| 6.5.9. Сера..... | 193 |
| 6.6. Требования к продуктам | 193 |
| 6.6.1. Природный газ | 193 |
| 6.6.2. Жидкие продукты..... | 195 |
| 6.7. Характеристики горения..... | 197 |
| 6.7.1. Теплота сгорания..... | 197 |
| 6.7.2. Число Воббе..... | 199 |
| Вопросы для самопроверки..... | 200 |
| Задачи..... | 200 |
| Литература | 201 |
| Интернет-ресурсы | 203 |
| Глава 7. Процессы газоперерабатывающих заводов..... | 204 |
| 7.1. Задачи газоперерабатывающих заводов..... | 204 |
| 7.2. Процессы газоперерабатывающих заводов..... | 205 |
| 7.2.1. Промысловые операции и приемка газа | 205 |
| 7.2.2. Входное компримирование | 207 |
| 7.2.3. Очистка газа..... | 207 |
| 7.2.4.осушка..... | 207 |
| 7.2.5. Извлечение тяжелых углеводородов..... | 208 |
| 7.2.6. Отделение азота..... | 208 |
| 7.2.7. Удаление следовых компонентов..... | 208 |
| 7.2.8. Выходное компримирование..... | 208 |
| 7.2.9. Переработка углеводородных жидкостей..... | 209 |
| 7.2.10. Извлечение серы..... | 209 |
| 7.2.11. Хранение и транспортировка..... | 209 |
| 7.2.12. Сжижение | 209 |
| 7.3. Вспомогательные системы | 210 |
| 7.3.1. Энергоносители..... | 210 |
| 7.3.2. Системы контроля технологических процессов..... | 213 |
| 7.3.3. Системы безопасности..... | 213 |
| 7.4. Контрактные соглашения и экономические вопросы | 214 |
| 7.4.1. Контракты с твердой суммой вознаграждения | 214 |
| 7.4.2. Контракты с правом на долю дохода от реализации продукции..... | 215 |
| 7.4.3. Контракты на покупку всего объема добываемого газа | 215 |
| 7.4.4. Контракты с фиксированным процентом извлечения жидкостей | 215 |
| 7.4.5. Контракты на продажу газа с учетом его теплосодержания..... | 215 |
| 7.4.6. Капитальные затраты..... | 216 |
| 7.5. Производственные критерии | 216 |
| 7.5.1. Убыль объема газа..... | 217 |
| 7.5.2. Энергетическая эффективность | 217 |
| 7.5.3. Ценовой дифференциал..... | 218 |
| Вопросы для самопроверки..... | 220 |
| Литература | 220 |
| Глава 8. Промысловые операции и прием газа | 222 |
| Введение..... | 223 |
| 8.1. Промысловые операции | 223 |
| 8.1.1. Операции на устье скважин | 223 |

| | |
|---|------------|
| 8.1.2. Системы сбора газа | 226 |
| 8.1.3. Компрессорные станции | 226 |
| 8.1.4. Правила прокладки газопроводов | 229 |
| 8.1.5. Скребки | 229 |
| 8.1.6. Промысловый замер газа | 234 |
| 8.2. Газовые гидраты | 235 |
| 8.2.1. Свойства газовых гидратов | 235 |
| 8.2.2. Прогнозирование условий гидратообразования | 238 |
| 8.2.3. Ингибирование гидратообразования | 240 |
| 8.3. Прием газа | 247 |
| 8.3.1. Пробкоуловители трубного типа | 247 |
| 8.3.2. Пробкоуловители резервуарного типа | 249 |
| 8.3.3. Сравнение конструкций пробкоуловителей | 250 |
| 8.4. Вопросы безопасности и охраны окружающей среды | 250 |
| Вопросы для самопроверки | 251 |
| Задачи | 252 |
| Литература | 253 |
| Интернет-ресурсы | 253 |
| Глава 9. Компримирование газа | 254 |
| Введение | 255 |
| 9.1. Теоретические основы | 256 |
| 9.1.1. Термодинамика сжатия газа | 256 |
| 9.1.2. Ступенчатое сжатие | 260 |
| 9.1.3. Коэффициенты полезного действия компрессора | 261 |
| 9.2. Приводы компрессоров | 263 |
| 9.3. Типы компрессоров | 264 |
| 9.3.1. Объемные компрессоры | 266 |
| 9.3.2. Динамические компрессоры | 270 |
| 9.4. Расчет производительности и потребляемой мощности | 276 |
| 9.4.1. Производительность | 277 |
| 9.4.2. Потребляемая мощность | 281 |
| 9.5. Сравнение возвратно-поступательных и центробежных компрессоров | 283 |
| 9.6. Вопросы безопасности и охраны окружающей среды | 284 |
| Вопросы для самопроверки | 285 |
| Задачи | 285 |
| Литература | 286 |
| Глава 10. Очистка газа | 287 |
| 10.1. Введение | 288 |
| 10.1.1. Кислые газы | 288 |
| 10.1.2. Концентрация кислых компонентов в природном газе | 289 |
| 10.1.3. Требуемые уровни очистки | 289 |
| 10.1.4. Утилизация кислых газов | 290 |
| 10.1.5. Процессы очистки | 290 |
| 10.2. Процессы абсорбции растворителями | 294 |
| 10.2.1. Амины | 295 |
| 10.2.2. Соли щелочных металлов | 307 |
| 10.3. Физическая абсорбция | 308 |
| 10.3.1. Свойства растворителя | 309 |
| 10.3.2. Типичные условия процесса | 311 |
| 10.3.3. Смешанные процессы | 313 |

| | |
|--|------------|
| 10.4. Адсорбция..... | 314 |
| 10.5. Низкотемпературное разделение газа | 316 |
| 10.6. Мембранная очистка..... | 318 |
| 10.6.1. Удаление диоксида углерода из природного газа | 318 |
| 10.6.2. Вопросы эксплуатации..... | 319 |
| 10.6.3. Достоинства и недостатки систем мембранного разделения | 321 |
| 10.7. Нерегенерируемые поглотители сероводорода | 322 |
| 10.8. Биологические процессы | 322 |
| 10.9. Вопросы безопасности и охраны окружающей среды..... | 323 |
| 10.9.1. Амины | 323 |
| 10.9.2. Адсорбенты, или твердые поглотители | 323 |
| 10.9.3. Мембраны..... | 324 |
| Вопросы для самопроверки..... | 324 |
| Задачи..... | 324 |
| Литература | 325 |
| Глава 11. Осушка газа | 328 |
| Введение..... | 329 |
| 11.1. Содержание воды в углеводородах | 330 |
| 11.2. Процессы осушки газа | 334 |
| 11.2.1. Абсорбционные процессы | 334 |
| 11.2.2. Адсорбционные процессы | 343 |
| 11.2.3. Процессы с нерегенерируемыми влагопоглотителями..... | 357 |
| 11.2.4. Мембранные процессы | 357 |
| 11.2.5. Другие процессы..... | 358 |
| 11.2.6. Сравнение процессов осушки..... | 359 |
| 11.3. Вопросы охраны труда и окружающей среды | 360 |
| Вопросы для самопроверки..... | 360 |
| Задачи..... | 361 |
| Литература | 362 |
| Глава 12. Извлечение углеводородов..... | 364 |
| 12.1. Введение | 365 |
| 12.1.1. Ретроградная (обратная) конденсация | 366 |
| 12.2. Элементы процессов | 367 |
| 12.2.1. Холодильная система | 368 |
| 12.2.2. Турбодетандеры | 374 |
| 12.2.3. Теплообмен | 379 |
| 12.2.4. Газожидкостные сепараторы..... | 380 |
| 12.2.5. Фракционирование | 380 |
| 12.3. Процессы извлечения жидкостей..... | 382 |
| 12.3.1. Контроль точки росы и кондиционирование газа | 383 |
| 12.3.2. Частичное извлечение этана..... | 388 |
| 12.3.3. Глубокое извлечение этана..... | 392 |
| 12.4. Вопросы охраны труда и окружающей среды | 397 |
| Вопросы для самопроверки..... | 397 |
| Задачи..... | 397 |
| Литература | 398 |
| Глава 13. Удаление азота..... | 400 |
| Введение..... | 401 |
| 13.1. Удаление азота для облагораживания газа | 401 |

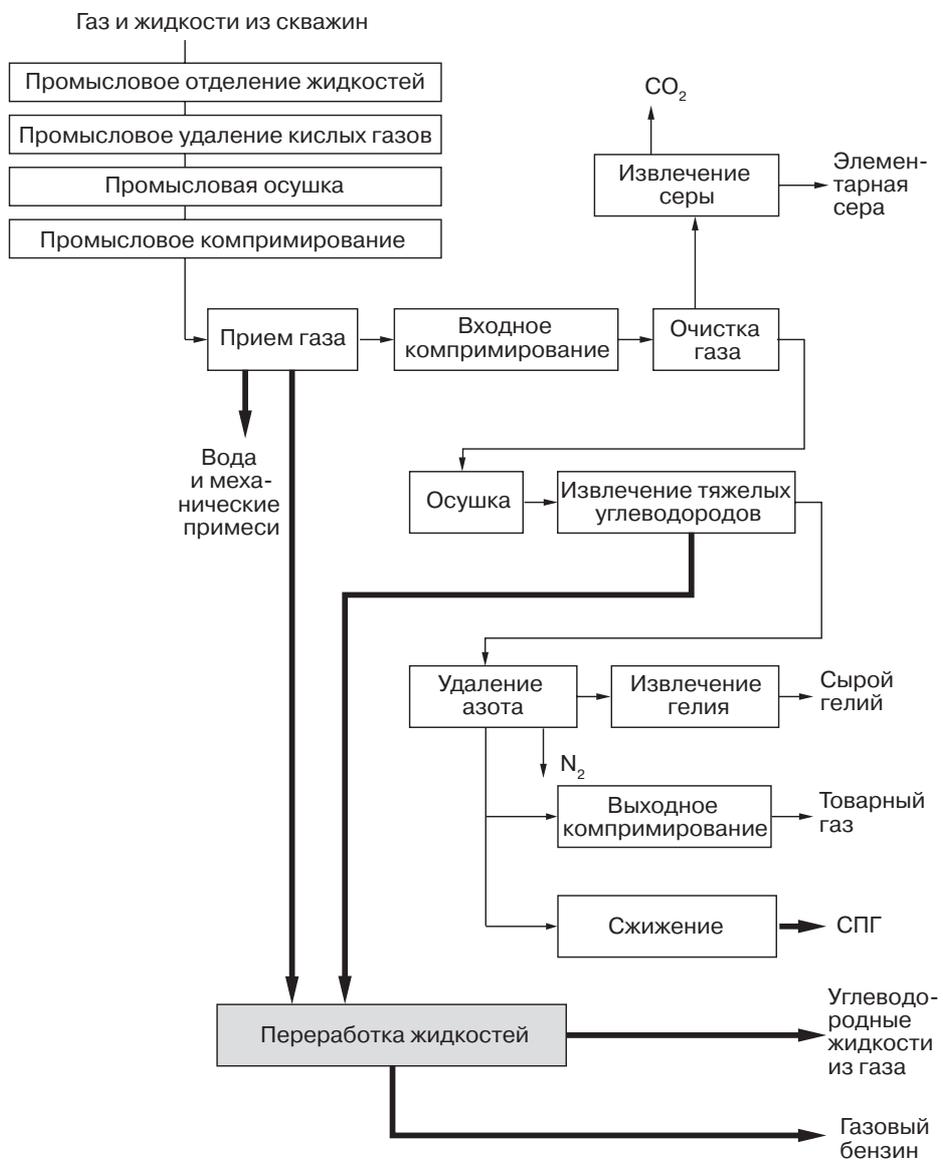
| | |
|--|------------|
| 13.1.1. Низкотемпературная ректификация | 402 |
| 13.1.2. Адсорбция при переменном давлении | 404 |
| 13.1.3. Мембранные процессы | 405 |
| 13.2. Извлечение азота для операций по повышению нефтеотдачи пластов | 406 |
| 13.3. Вопросы охраны труда и окружающей среды | 408 |
| Вопросы для самопроверки..... | 408 |
| Задачи..... | 409 |
| Литература | 409 |
| Глава 14. Удаление следовых компонентов | 411 |
| 14.1. Введение | 412 |
| 14.1.1. Водород | 412 |
| 14.1.2. Кислород..... | 412 |
| 14.1.3. Природные радиоактивные материалы..... | 413 |
| 14.1.4. Мышьяк..... | 417 |
| 14.2. Гелий | 417 |
| 14.2.1. Введение | 417 |
| 14.2.2. Методы извлечения | 418 |
| 14.3. Ртуть..... | 421 |
| 14.3.1. Экологические факторы | 423 |
| 14.3.2. Ртутная коррозия..... | 423 |
| 14.3.3. Процессы удаления ртути | 423 |
| 14.4. Бензол, толуол, этилбензол и ксилолы..... | 425 |
| Вопросы для самопроверки..... | 427 |
| Задачи..... | 427 |
| Литература | 428 |
| Интернет-ресурсы | 430 |
| Глава 15. Переработка жидкостей | 431 |
| Введение..... | 432 |
| 15.1. Переработка конденсата | 432 |
| 15.1.1. Удаление кислых компонентов | 434 |
| 15.1.2. Обезвоживание | 434 |
| 15.2. Переработка газоконденсатных жидкостей | 434 |
| 15.2.1. Удаление кислых компонентов | 436 |
| 15.2.2. Обезвоживание | 440 |
| 15.2.3. Фракционирование | 443 |
| 15.3. Вопросы охраны труда и окружающей среды | 443 |
| Вопросы для самопроверки..... | 444 |
| Задачи..... | 444 |
| Литература | 445 |
| Глава 16. Переработка и удаление кислых газов | 447 |
| 16.1. Введение | 448 |
| 16.1.1. Диоксид углерода | 448 |
| 16.1.2. Сероводород | 448 |
| 16.2. Свойства серы..... | 449 |
| 16.2.1. Твердая фаза..... | 449 |
| 16.2.2. Жидкая фаза | 450 |
| 16.2.3. Паровая фаза | 450 |
| 16.3. Процессы извлечения серы | 451 |
| 16.3.1. Процесс Клауса..... | 452 |

| | |
|--|------------|
| 16.3.2. Процессы малой и средней производительности | 464 |
| 16.4. Хранение серы | 468 |
| 16.5. Утилизация кислых газов | 469 |
| 16.5.1. Повышение нефтеотдачи пластов | 469 |
| 16.5.2. Утилизационные скважины | 470 |
| 16.6. Вопросы охраны труда и окружающей среды | 470 |
| Вопросы для самопроверки..... | 472 |
| Задачи..... | 472 |
| Литература | 473 |
| Глава 17. Транспортировка и хранение..... | 475 |
| Введение..... | 475 |
| 17.1. Газ..... | 476 |
| 17.1.1. Транспортировка | 476 |
| 17.1.2. Газораспределительные центры | 483 |
| 17.1.3. Газохранилища..... | 486 |
| 17.2. Жидкие продукты..... | 491 |
| 17.2.1. Транспортировка | 491 |
| 17.2.2. Хранение..... | 494 |
| Вопросы для самопроверки..... | 494 |
| Задачи..... | 495 |
| Литература | 496 |
| Глава 18. Сжиженный природный газ..... | 498 |
| 18.1. Введение | 499 |
| 18.1.1. Пиковые заводы и вспомогательные станции СПГ..... | 500 |
| 18.1.2. Основные заводы СПГ и труднодоступные запасы газа..... | 501 |
| 18.2. Очистка газа перед сжижением | 507 |
| 18.3. Циклы сжижения | 509 |
| 18.3.1. Циклы Джоуля–Томсона | 509 |
| 18.3.2. Детандерные циклы..... | 514 |
| 18.3.3. Каскадные циклы | 518 |
| 18.4. Хранение СПГ | 527 |
| 18.4.1. Хранение в наземных криогенных резервуарах | 527 |
| 18.4.2. Хранение в заглубленных криогенных резервуарах..... | 531 |
| 18.4.3. Ролловер (расслоение и самопроизвольный переворот слоев) | 533 |
| 18.5. Транспортировка | 535 |
| 18.5.1. Перевозка автотранспортом | 535 |
| 18.5.2. Перекачка по трубопроводам..... | 535 |
| 18.5.3. Перевозка морским транспортом..... | 536 |
| 18.6. Регазификация СПГ и использование холода | 540 |
| 18.6.1. Регазификация | 540 |
| 18.6.2. Использование холода | 541 |
| 18.7. Экономика индустрии СПГ | 542 |
| 18.7.1. Себестоимость сжижения | 544 |
| 18.7.2. Затраты на транспортировку..... | 544 |
| 18.7.3. Затраты на регазификационные терминалы | 546 |
| 18.8. Безопасность труда и охрана окружающей среды..... | 546 |
| Вопросы для самопроверки..... | 547 |
| Задачи..... | 548 |
| Литература | 549 |
| Интернет-ресурсы | 552 |

| | |
|--|------------|
| Глава 19. Капитальные затраты на установки переработки газа..... | 553 |
| Введение..... | 553 |
| 19.1. Базовые допущения, применяемые ко всем данным о капитальных затратах..... | 554 |
| 19.2. Очистка аминными растворами..... | 554 |
| 19.3. Осушка гликолем..... | 555 |
| 19.4. Извлечение этана прямым охлаждением (частичное извлечение этана)..... | 556 |
| 19.5. Извлечение этана низкотемпературной переработкой (глубокое извлечение этана) и удаление азота..... | 557 |
| 19.6. Производство серы и доочистка хвостовых газов..... | 558 |
| 19.6.1. Производство серы в больших объемах..... | 558 |
| 19.6.2. Производство серы в небольших объемах..... | 560 |
| 19.7. Капитальные затраты на высокопроизводительные установки извлечения ГКЖ..... | 561 |
| 19.8. Поправки к данным о капитальных затратах..... | 563 |
| Вопросы для самопроверки..... | 564 |
| Литература..... | 564 |
| Глава 20. Газоперерабатывающие заводы..... | 565 |
| Введение..... | 565 |
| 20.1. Завод «Сан-Хуан»..... | 565 |
| 20.1.1. Сырье и производимые продукты..... | 567 |
| 20.1.2. Компримирование входящего газа..... | 568 |
| 20.1.3. Теплообмен..... | 568 |
| 20.1.4. Осушка..... | 568 |
| 20.1.5. Пропановое охлаждение..... | 569 |
| 20.1.6. Извлечение углеводородов..... | 569 |
| 20.1.7. Аминовая очистка..... | 569 |
| 20.1.8. Дезтанизация..... | 570 |
| 20.1.9. Компримирование товарного газа..... | 570 |
| 20.2. Завод «Уитни-Каньон»..... | 570 |
| 20.2.1. Сырье и производимые продукты..... | 570 |
| 20.2.2. Пункт приема..... | 571 |
| 20.2.3. Компримирование входящего газа..... | 572 |
| 20.2.4. Очистка газа..... | 572 |
| 20.2.5. Извлечение серы..... | 572 |
| 20.2.6. Осушка..... | 573 |
| 20.2.7. Извлечение углеводородов..... | 573 |
| 20.2.8. Переработка жидкостей..... | 573 |
| 20.3. Завод «Ганнибал»..... | 574 |
| 20.3.1. Сырье и производимые продукты..... | 574 |
| 20.3.2. Пункт приема..... | 575 |
| 20.3.3. Очистка газа..... | 576 |
| 20.3.4. Извлечение серы..... | 576 |
| 20.3.5. Осушка..... | 576 |
| 20.3.6. Установка отделения азота и низкотемпературная секция..... | 576 |
| 20.3.7. Переработка жидкостей..... | 577 |
| Вопросы для самопроверки..... | 577 |
| Задачи..... | 577 |
| Литература..... | 578 |
| Применяемые обозначения величин..... | 579 |
| Величины, обозначаемые греческими буквами..... | 581 |

| | |
|--|------------|
| Приложение А. Словарь терминов газопереработки..... | 582 |
| Приложение Б. Физические константы и физические свойства..... | 593 |
| Б1. Соотношения между единицами измерения..... | 593 |
| Б2. Газовые постоянные и стандартные состояния газа | 594 |
| Б2.1. Универсальная газовая постоянная | 594 |
| Б2.2. Стандартные состояния газа | 594 |
| Б2.3. Полезные соотношения между объемами в стандартных условиях | 595 |
| Б3. Термодинамические и физические свойства..... | 595 |
| Б3.1. Физические свойства чистых жидкостей и газов | 595 |
| Б3.2. Свойства чистых жидкостей и газов, зависящие от температуры | 595 |
| Б3.3. Физические свойства алканоломинов и их смесей с водой | 614 |
| Б3.4. Физические свойства гликолей и их смесей с водой | 620 |
| Б3.5. Свойства насыщенного водяного пара | 628 |
| Б3.6. Диаграммы зависимости давления и энтальпии и таблицы насыщения для чистых углеводородов, азота и диоксида углерода..... | 632 |
| Б4. Коэффициенты сжимаемости углеводородов..... | 662 |
| Литература | 662 |

Глава 15. Переработка жидкостей



Введение

Если основным предметом предыдущих глав была переработка газов, то в этой главе рассматривается переработка углеводородных жидкостей. На заводах перерабатывают конденсат¹ и газоконденсатную жидкость² из колонны деметанизации. На ГПЗ автоцистернами доставляют также конденсат с промыслов, но он обычно без дальнейшей переработки сразу поступает в хранилища для сбыта в качестве газового бензина или некондиционного нефтепродукта. В этой главе описываются процессы, необходимые для производства товарных жидких продуктов.

15.1. Переработка конденсата

На рис. 15.1 показана одна из схем переработки конденсата из хранилищ пункта приема газа. В данном примере переработка конденсата предусматривает два этапа: мокрую очистку (отмывку водой) и стабилизацию. В зависимости от состава попутно добываемой воды может потребоваться мокрая очистка конденсата для удаления солей и технологических примесей. Если уровень содержания тех и других не вызывает проблем, попутную воду отделяют во входном сепараторе, что устраняет необходимость в мокрой очистке. Вода, поступающая вместе с газом, часто содержит метанол или этиленгликоль, добавляемые на промыслах для предотвращения гидратообразования. Ингибиторы извлекают прямо на заводе, но могут делать это и на других предприятиях, после чего осуществляют сброс воды. Сточные воды в большинстве случаев закачивают в скважины, специально предназначенные для их захоронения [Kuchinski, 2005].

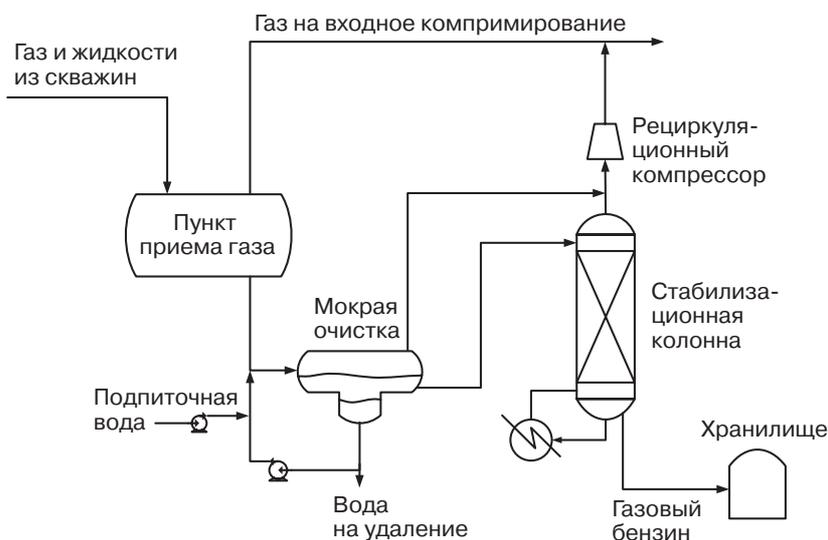


Рис. 15.1. Схема переработки конденсата на пункте приема газа

¹ После процесса низкотемпературной сепарации. — Примеч. науч. ред.

² Широкую фракцию легких углеводородов (ШФЛУ). — Примеч. науч. ред.

После удаления свободной воды конденсат поступает в колонну стабилизации, где извлекают остатки легких углеводородов, компримируют их и смешивают с газом, выходящим из пункта приема. Основная задача колонны стабилизации — производство жидкого продукта, отвечающего требованиям к газовому бензину или стабильному конденсату. Давления паров обоих этих продуктов должны соответствовать требованиям спецификаций.

Спецификации на газовый бензин, содержащиеся в стандарте *GPA 3132-84* «Спецификации на газовый бензин и методы его испытания» [*Gas Processors Association*, 2004], предусматривают ряд показателей, перечисленных ниже.

- Давление паров по Рейду, измеряемое методом *ASTM D323* (2008). Допустимые значения могут изменяться в пределах от 10 до 34 *psi* (0,7–2,3 бар), но если жидкость вывозится автоцистернами, пределы обычно сужаются до 9–12 *psi* (0,6–0,8 бар) [*Kuchinski*, 2005]. В справочнике [*Engineering Data Book*, 2004a] перечислены марки газового бензина, классифицируемые в зависимости от давления паров по Рейду и проценту жидкости, испаряющейся при 140 °F (60 °C).
- Цветовой показатель по шкале Сейболта (+25), определяемый методом *ASTM D156* (2007).
- Содержание активной серы, определяемое методом *GPA 3132* (докторская проба).
- Конечная температура перегонки, которая определяется методом *ASTM D86* (2009); она не должна превышать 375 °F (190 °C).

В справочнике [*Engineering Data Book*, 2004a] перечислены дополнительные требования, связанные с коррозионностью и кривой перегонки. Если конечная температура перегонки и/или цветовой показатель не отвечают требованиям, необходима дополнительная переработка, чтобы сбыть продукт как газовый бензин. Можно также без переработки сбывать продукт как стабильный конденсат по сниженной цене.

Условия переработки в стабилизационной колонне меняются от завода к заводу в широких пределах и зависят от состава входящего конденсата, целевых продуктов завода и его рабочих условий. В число контролируемых параметров входят температура теплоносителя в ребойлере и давление в пункте приема. Важную роль играет также возможность компримирования.

Если задача заключается в максимальном производстве конденсата, может потребоваться орошение в стабилизационной колонне. Как правило, для удовлетворения требований к жидкому продукту давление в колонне выбирают исходя из температуры в ребойлере. Меньшее давление снижает необходимую температуру нижнего продукта колонны и тепловую нагрузку на ребойлер, но повышает нагрузку на компрессор. Давление в стабилизационной колонне обычно определяется температурой теплоносителя. В случае низкого входного давления или при наличии возможности компримирования отбираемого с верха газа многие колонны стабилизации эксплуатируют при давлении 50 *psi* (3 бар) или ниже. Даже при таком сравнительно низком давлении температура нижнего продукта колонны способна превышать 400 °F (200 °C), что может быть близко к максимально возможной

температуре теплоносителя. Более легкие конденсаты можно перерабатывать при давлениях до 400 *psi* (30 бар).

15.1.1. Удаление кислых компонентов

В идеальном варианте соединения серы уходят вместе с легкими газами, отгоняемыми в стабилизационной колонне, что позволяет удалить их при последующей очистке газа. Большая часть H_2S и CO_2 удаляется вместе с COS , CS_2 и меркаптанами. Для оптимизации удаления кислых компонентов можно использовать отпарной газ, роль которого обычно играет малосернистый природный газ. Этот процесс позволяет снизить содержание H_2S до 10 частей на миллион по массе [Webber et al., 1984]. Но достигается это за счет увеличения нагрузки на рециркуляционный компрессор.

Если газовый бензин содержит много серы, его можно перерабатывать либо сбывать по сниженной цене как нефтяное сырье. Целесообразность переработки зависит от разности цен на очищенный газовый бензин и нефтяное сырье. В большинстве случаев объемы жидкости невелики и переработка ее на заводе не оправдывает себя. Для переработки конденсата можно использовать многие процессы удаления кислых компонентов из ГКЖ, рассмотренные подробно в подразделе 15.2.1. Но чаще всего применяют промывку каустиком.

15.1.2. Обезвоживание

Обезвоживать газовый бензин требуется редко. Когда газовый бензин находится в хранилище, свободная вода отделяется от него под действием силы тяжести, а остаток с низким содержанием воды обычно отвечает требованиям заказчиков. Но иногда образуются эмульсии воды и газового бензина, и для получения четкой границы их разделения приходится прибегать к деэмульгаторам. Вода может скапливаться в нижних точках линий, перекачивающих влагонасыщенный газовый бензин. Необходимо принимать меры по предотвращению как замерзания воды в таких точках, так и разрыва линий.

15.2. Переработка газоконденсатных жидкостей

На рис. 15.2 показана типичная схема переработки газоконденсатного продукта колонны деметанизации. Необходимая степень переработки зависит от состава газового сырья завода и требований заказчиков к продукту. Иногда не требуется никакой дополнительной переработки; в других же случаях необходимы и удаление кислых компонентов, и обезвоживание, и глубокое фракционирование. В табл. 15.1 перечислены типичные рабочие условия линии фракционирования газоконденсатных жидкостей (ГКЖ). В США принято передавать ГКЖ для фракционирования на другие предприятия.

Схема на рис. 15.2 предполагает переработку всей ГКЖ, что не всегда имеет место. Выбор фракций, требующих переработки, зависит от качества сырья и номенклатуры продуктов. В некоторых случаях вместо деметанизованного сырья перерабатывают продукты, так что обезвоживание может не требоваться. Если колонна деэтанации вместо чистого этана дает этан-пропановую смесь, рабочие температуры в ней могут находиться вне предела условий гидратообразования.

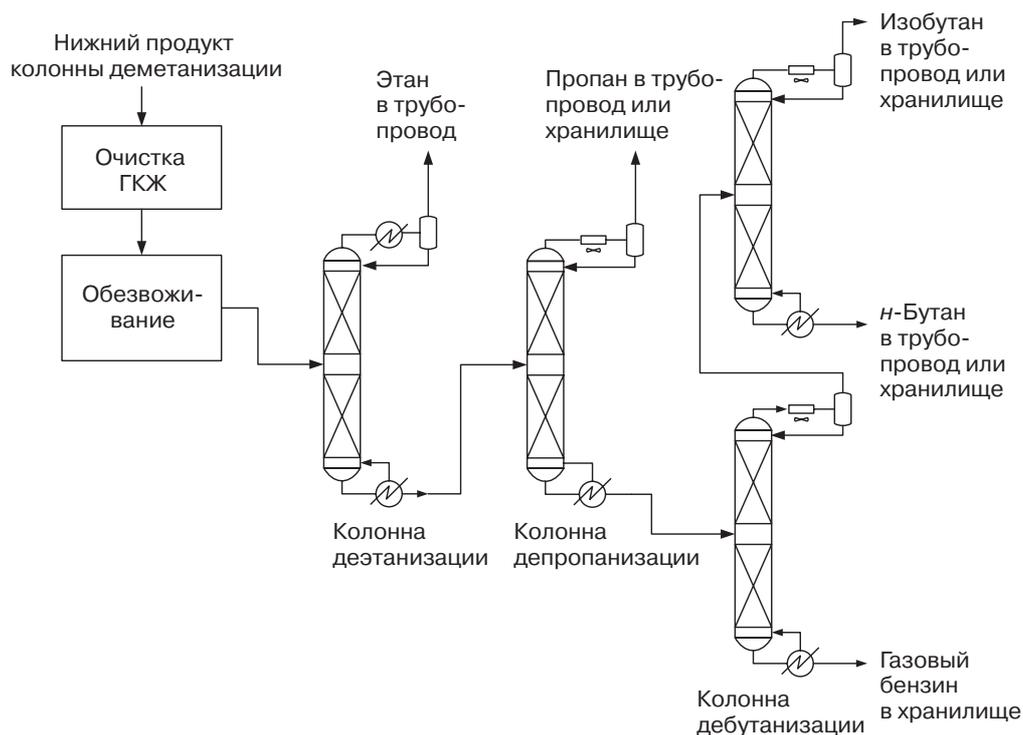


Рис. 15.2. Линия фракционирования ГКЖ

Таблица 15.1

Типичные рабочие условия фракционирующей установки¹

| | Рабочее давление, <i>psi</i> (бар) | Действительное число тарелок | Кратность орошения ^а | КПД тарелок, % |
|-------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|-------------------|
| Деэтанатор | 350–450 (24–30) | 25–10 | 0,8–2,0 | 60–85 |
| Депропанатор | 240–270 (16–19) | 30–45 | 1,8–3,5 | 80–90 |
| Дебутанизатор | 70–130 (5–9) | 25–40 | 1,2–1,8 | 85–95 |
| Деизобутанизатор ^б | 80–100 (5–7) | 70–100 | 4–16 | 90–100 |
| Стабилизатор конденсата | 50–400 (3–30) | 16–24 | Различная | 30–50 |

^а Отношение молярных количеств орошающей жидкости и паров, отбираемых с верха колонны.

^б Называется также колонной разделения бутанов.

¹ В России это газофракционирующая установка — ГФУ. — Примеч. науч. ред.

15.2.1. Удаление кислых компонентов

Как говорилось выше, большая часть соединений серы отгоняется в газовую фазу, которая после компримирования поступает на установку очистки аминами¹. В идеале все соединения серы переходят в газовую фазу и удаляются на стадии очистки газа. При этом исключается необходимость дополнительной очистки и обезвоживания жидких продуктов, если применяются водные растворы для очистки (аминовые растворы или каустик). Как указывалось в главе 10, установки очистки газа очень хорошо удаляют кислые газы, но плохо справляются с другими соединениями серы, в особенности с меркаптанами, органическими сульфидами и дисульфидами. Кроме того, кислые газы и соединения серы из входящего газа концентрируются в нижнем продукте колонны деметанизации. Таким образом, содержание серы необходимо снижать до очень низких уровней, отвечающих требованиям к жидким продуктам. Если входящий газ содержит и CO_2 , и H_2S , в нем может присутствовать также COS . Серооксид углерода концентрируется в пропане [Mick, 1976]. Здесь рассматриваются широко распространенные процессы удаления соединений серы и остатков CO_2 из ГКЖ. Распределение различных соединений серы в системах фракционирования подробно описали Гарриман и Смит [Harryman and Smith, 1994], а также Лайкинс [Likins, 1996].

15.2.1.1. Очистка аминами

Жидкости очищают алканоламинами теми же способами, что и газы. Большинство процессов удаляют лишь CO_2 и H_2S . Дигликольамин (ДГА) и диизопропаноламин (ДИПА) (см. главу 10) способны поглощать COS , но CS_2 и меркаптаны в значительных количествах удалять не могут. Очистку аминами часто проводят перед обработкой каустиком, чтобы максимально уменьшить расход последнего, обусловленный необратимыми реакциями с CO_2 .

Очистку аминами обычно проводят в колонне с насадкой, хотя столь же эффективны и ситчатые тарелки. Во избежание испарения рабочее давление в контакторе должно быть на 100 *psi* (7 бар) выше давления в точке начала кипения, а вся система в целом должна работать под давлением не менее чем на 50 *psi* (3,4 бар) выше этого давления [Nielsen, 1995]. Согласно рекомендациям справочника [Engineering Data Book, 2004d], минимальная высота насадки в абсорбере (контакторе) составляет 20 футов (6 м), а скорость потока не должна превышать 20 галлон/мин на 1 квадратный фут поперечного сечения колонны (48,9 м³/ч/м²).

Сарджент и Сигрейвс [Sargent and Seagraves, 2003] и Вероба и Стюарт [Veroba and Stewart, 2003] представили дополнительные сведения о конструкции контактора. Нильсен [Nielsen, 1995] заметил, что вязкость регенерированного амина не должна превышать 2 сП, чтобы обеспечить четкое разделение амина и углеводородов. Даже в этих условиях ожидаемая концентрация амина в углеводородах, выходящих с установки, составляет около 100 частей на миллион по массе. Для извлечения амина и предотвращения его попадания в последующие процессы рекомендуется промывка

¹ В России это газофракционирующая установка — ГФУ. — Примеч. науч. ред.

водой. Подробности процесса промывки рассмотрели Вероба и Стюарт [*Veroba and Stewart, 2003*] и Нильсен [*Nielsen, 1995*].

15.2.1.2. Адсорбция

Для удаления кислых компонентов из ГКЖ и СПГ широко применяют адсорбцию. При условии отсутствия воды в составе жидкостей адсорбционный процесс может снижать содержание в них соединений серы до очень низких уровней и хорошо подходит для очистки нижнего продукта колонны деметанизации. В отличие от очистки аминами и каустиком, необходимость в дальнейшей осушке часто отпадает. Сероводород, COS и меркаптаны из СПГ можно удалять промотированным оксидом алюминия, а также молекулярными ситами 13X или 5A. Впрочем, обычно предпочитают сита 13X с большим диаметром пор [*Richman, 2005*]. Мик [*Mick, 1976*] рассмотрел ограничения применимости молекулярных сит для удаления COS до уровня 2 ppm при его концентрациях в сырье порядка сотен частей на миллион.

Поток углеводородов в адсорбере может быть восходящим или нисходящим. Первый вариант предпочтительнее, так как в этом случае регенерация осуществляется сверху вниз, что облегчает вытеснение жидкостей из слоя [*Richman, 2005*]. Скорость жидкости составляет обычно 3–5 фут/мин (0,9–1,5 м/с), а высота слоя для удовлетворительного распределения жидкостей должна быть не менее 5 футов (1,5 м) [*Engineering Data Book, 2004c*]. В адсорберах для жидкостей применяется такая же ступенчатая опорная насадка, как и в адсорберах для газов.

Жидкость из адсорбера сливают, и адсорбент регенерируют газом. Если перерабатывается бутан или более легкая жидкость, для регенерации можно использовать малосернистые пары этой жидкости, что исключает последующую продувку. Заполнять слой после регенерации следует малосернистой обезвоженной жидкостью. Скорость заполнения должна быть такой, чтобы исключить смещение слоя адсорбента. Адсорбент необходимо также охладить, чтобы избежать испарения жидкости и смещения слоя [*Richman, 2005*]. Перераспределение слоя нежелательно, так как оно вызывает образование каналов и истирание частиц адсорбента; образующаяся мелочь может вызвать забивку слоя или фильтров установок, расположенных после адсорбера.

Справочник [*Engineering Data Book, 2004c*] отмечает, что емкость и характеристики свежего адсорбента обычно измеряют в статических условиях. Однако следует иметь в виду, что в рабочих условиях за счет старения слоя и массопереноса фактическая емкость вдвое меньше статической; величина этого уменьшения зависит от общего количества адсорбента в слое (подробнее см. главу 11).

15.2.1.3. Очистка каустиком

Для удаления соединений серы из ГКЖ применяется ряд процессов, как регенеративных, так и нерегенеративных. Простейший из них — пропускание жидкости через нерегенерируемый слой твердого гидроксида калия (КОН). Достоинство этого процесса заключается в том, что улавливается как H_2S , так и вода. Согласно имеющимся

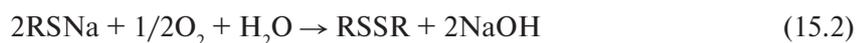
источникам, процесс нерегенерируемого твердого КОН не нашел широкого распространения. Сэмбрук и соавторы [Sambrook *et al.*, 1997] представили некоторые сведения о процессе в слое твердого КОН. Мик [Mick, 1976] нашел, что КОН эффективно удаляет H_2S , но не другие соединения серы. Но введение в слой метанола позволяет улавливать также COS, меркаптаны и CS_2 .

Один из наиболее распространенных процессов очистки газового бензина и ГКЖ — химическая абсорбция гидроксидом натрия. Часто она предваряется аминовой очисткой. Обработка аминовым раствором удаляет кислые газы и снижает нагрузку при доочистке на гидроксид натрия, главная задача которого — удалить или перевести в другие соединения меркаптаны.

Процесс промывки каустиком широко применяется для очистки кислых сред. Процесс удаления H_2S и меркаптанов может быть регенерируемым, но CO_2 образует нерегенерируемую карбонатную соль. Выход этого нежелательного побочного продукта, наряду с расходом каустика для удаления H_2S , — причина того, что доочистке каустиком часто предшествует очистка аминовым раствором.

На рис. 15.3 показан нерегенеративный процесс очистки каустиком. Он применяется на многих предприятиях, где количество подлежащей удалению органической серы невелико. Для предприятий с большей пропускной способностью лучше подходит регенеративный процесс, позволяющий свести к минимуму расход каустика и затраты на утилизацию его отработанного остатка. Типичным примером регенеративного процесса является процесс Мерокс (*Merox*) [Verachtert *et al.*, 1990], показанный на рис. 15.4.

Для экстракции меркаптанов кислое сырье обрабатывается каустиком, содержащим катализатор *Merox*. Каустик образует водорастворимую меркаптановую соль. В насыщенный каустик вводят воздух для окисления меркаптанов до дисульфида:



Перед возвратом каустика в экстракционную колонну от него отделяют нерастворимый в воде дисульфид. Верахтерт и соавторы [Verachtert *et al.*, 1990] описали вариант процесса с меньшим количеством каустика, способный перерабатывать различные углеводороды. Разделение раствора каустика и суспензии дисульфида затрудняется тем, что эти жидкости имеют почти одинаковую плотность. Чтобы улучшить разделение, необходимо использовать коалесцирующую среду, которой часто служит антрацитовый уголь (антрацит). Даже если очищаемое сырье не содержит CO_2 , каустик *Merox* в конечном счете необратимо расходуется из-за связывания с CO_2 , содержащимся в регенерационном воздухе.

Если полного удаления серы не требуется, процесс *Merox* можно использовать для каталитического превращения меркаптанов в дисульфиды в неподвижном слое. Дисульфиды остаются вместе с жидкой фазой. Но они не обнаруживаются при докторской пробе (*GPA-3132*), которая способна выявлять лишь более активные соединения серы — H_2S и меркаптаны.

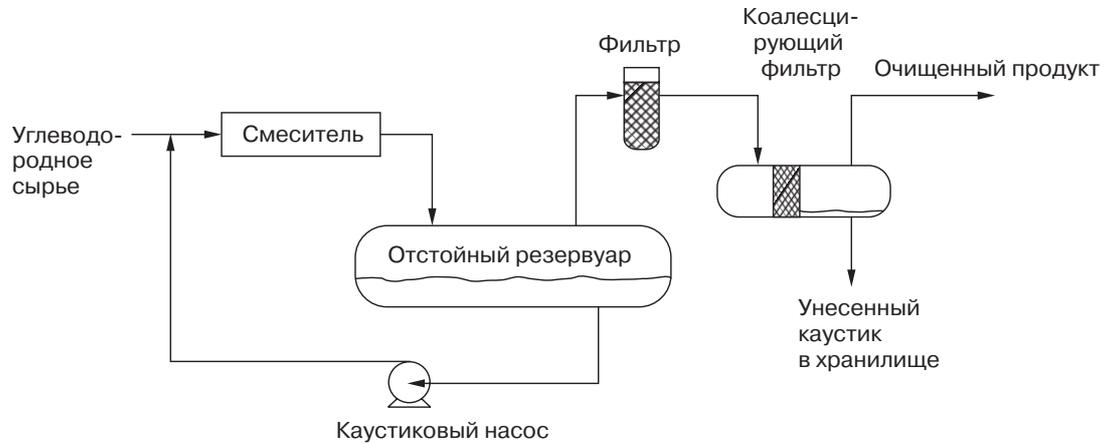


Рис. 15.3. Нерегенеративный процесс промывки каустиком. Добавление свежего и слив отработанного каустика осуществляются по мере необходимости

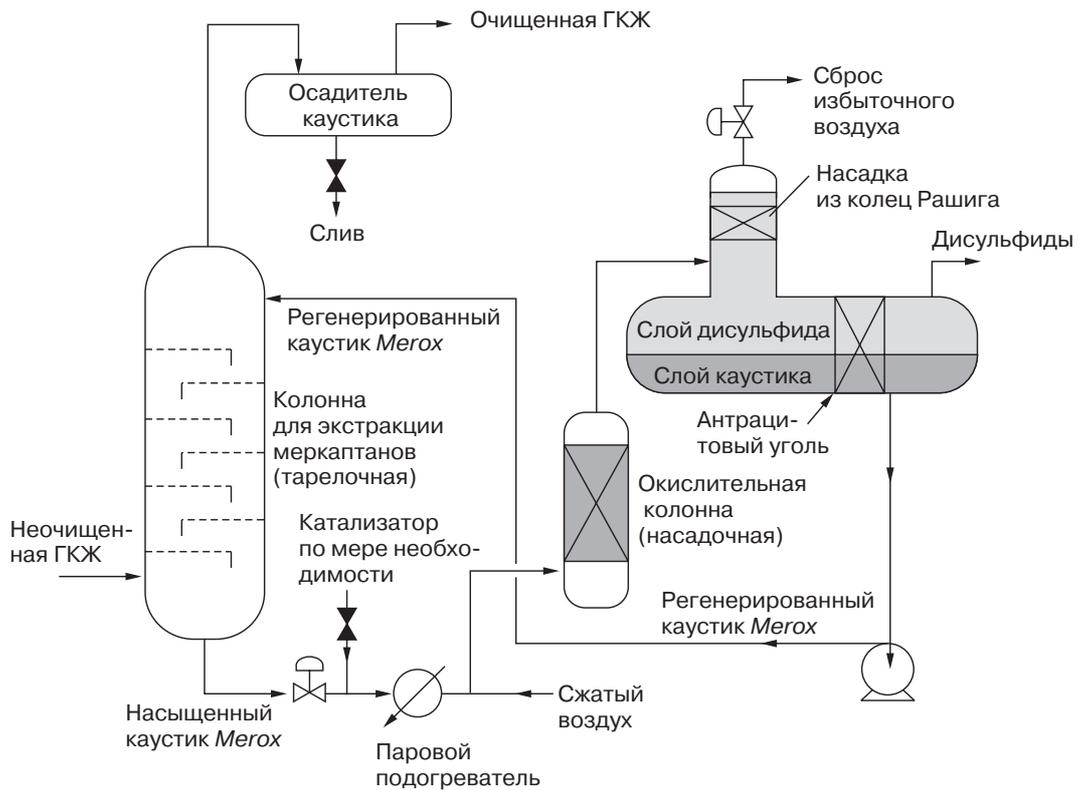


Рис. 15.4. Установка *Mercox* для экстрактивной очистки ГКЖ

15.2.1.4. Другие процессы

Эккерсли и Кейн [Eckersley and Kane, 2004] сообщают, что при скорости поглощения серы сорбентом, не превышающей 400 фунт-масса/сут (180 кг/сут), выгодно использовать нерегенерируемые оксиды металлов — например, ZnO. При более высоких скоростях поглощения серы затраты на сорбент и его замену чрезмерно возрастают. В этом варианте слой работает при температурах 120–180 °F (50–80 °C). Для некоторых сорбентов нужны температуры, превышающие 350 °F (175 °C).

Как указывалось в главе 11, серооксид углерода гидролизуется водой до CO₂ и H₂S. Сам по себе COS не обнаруживает себя в испытании на коррозию медной пластины. Правильное проведение испытания предусматривает добавление воды в целях гидролиза COS [Engineering Data Book, 2004a]. Но испытание неспособно надежно предсказывать присутствие COS: опыты показывают, что при испытании на коррозию медной пластины скорость гидролиза чрезвычайно мала. Ассоциация переработчиков газа (GPA) провела исследование надежности испытания [Clark and Lesage, 2006]. Из-за малой скорости гидролиза партия продукта, содержащая воду и COS, в пункте отгрузки может показывать отсутствие COS, а в пункте доставки — наличие.

К сожалению, серооксид углерода довольно трудно удалить обычными способами. Процессы его удаления предусматривают обработку дигликольамином (ДГА) или диизопропаноламином (ДИПА) либо адсорбцию на молекулярных ситах 3A, хотя молекулярные сита 4A обходятся дешевле, если регенерационный газ не содержит CO₂. Существует также ряд нерегенеративных металлооксидных процессов удаления COS из продуктов. Одни из них удаляют COS непосредственно, другие нуждаются в воде для предварительного гидролиза COS до H₂S. В сотрудничестве с Propane Education and Research Council (Советом по просветительской работе и исследованиям в области применения пропана) GPA опубликовала научно-исследовательский отчет, в котором приводятся сравнительные цифры затрат на ряд металлооксидных процессов [Armidis, 2006].

15.2.2. Обезвоживание

Допустимое содержание воды в ГКЖ варьируется от полного отсутствия свободной воды в технологических потоках до 10 частей на миллион по массе и менее в спецификациях на товарный пропан и пропан HD-5 [Engineering Data Book, 2004a]. На рис. 15.5, заимствованном из справочника [Engineering Data Book, 2004c], показана растворимость воды в различных углеводородных жидкостях в зависимости от температуры. На рис. 15.6 демонстрируется зависимость растворимости некоторых углеводородов в воде от температуры. Явс и соавторы [Yaws et al., 1990] составили таблицы растворимости углеводородов от C₄ до C₂₀ в воде при температуре 77 °F (25 °C). Иногда заказчикам требуется очень сухой жидкий продукт, служащий, например, сырьем для процессов, в которых вода является ядом для катализаторов.

Существует множество процессов обезвоживания жидкостей. Многие из рассмотренных в главе 11 методов осушки газов подходят и для жидкостей. Поэтому в этом подразделе представлены лишь краткие описания методов. Достоинства и недостатки каждого из них рассматриваются с позиций обезвоживания ГКЖ.

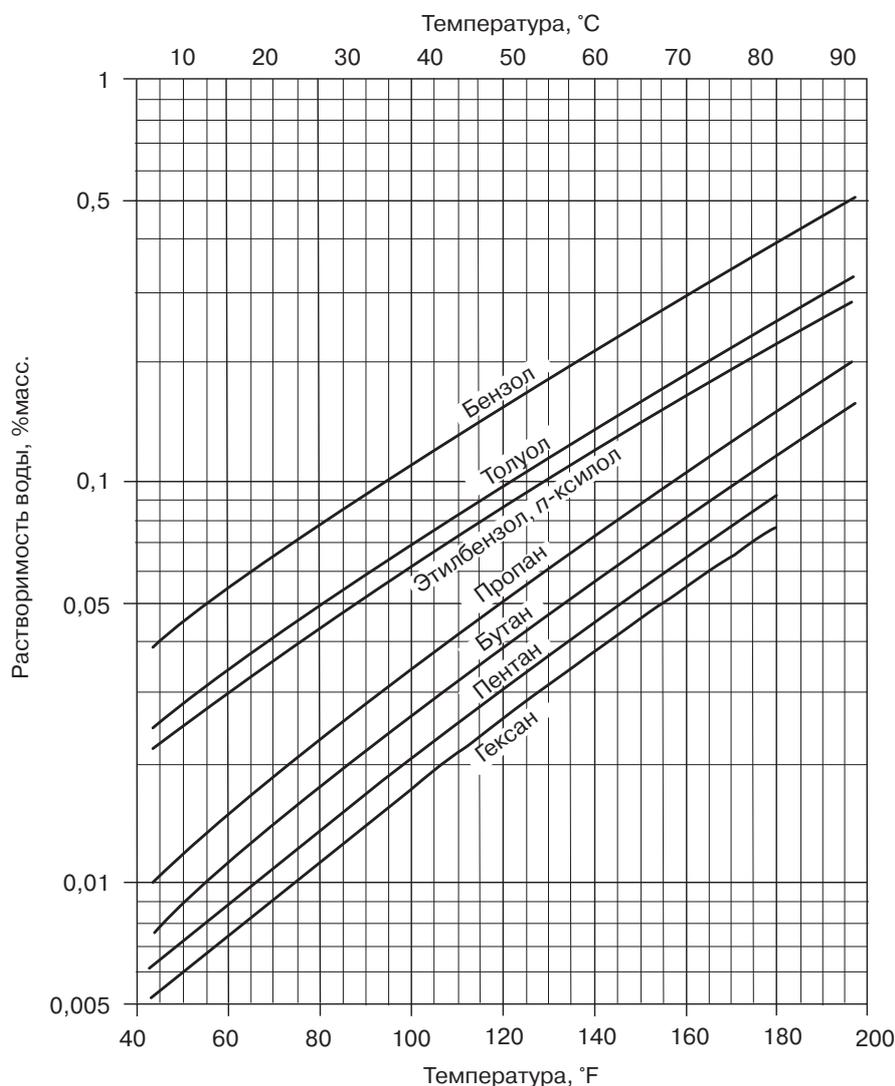


Рис. 15.5. Растворимость воды в углеводородах в зависимости от температуры. (Заимствовано из [Engineering Data Book, Section 20, Dehydration, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, OK, 2004c]. Публикуется с разрешения правообладателя.)

15.2.2.1. Адсорбционные процессы

В подразделе 15.2.1.2 описывалось применение адсорбентов для удаления кислых компонентов из жидкостей. Применительно к обезвоживанию восходящее направление потока углеводородов становится особенно выигрышным, поскольку при этом исключается обратный сток во время регенерации. Надлежащее обезвоживание, отвечающее требованиям к содержанию свободной воды, обеспечивает любой из описанных в главе 11 адсорбентов. Если принципиально крайне низкое содержание воды, то необходимо использовать молекулярные сита.

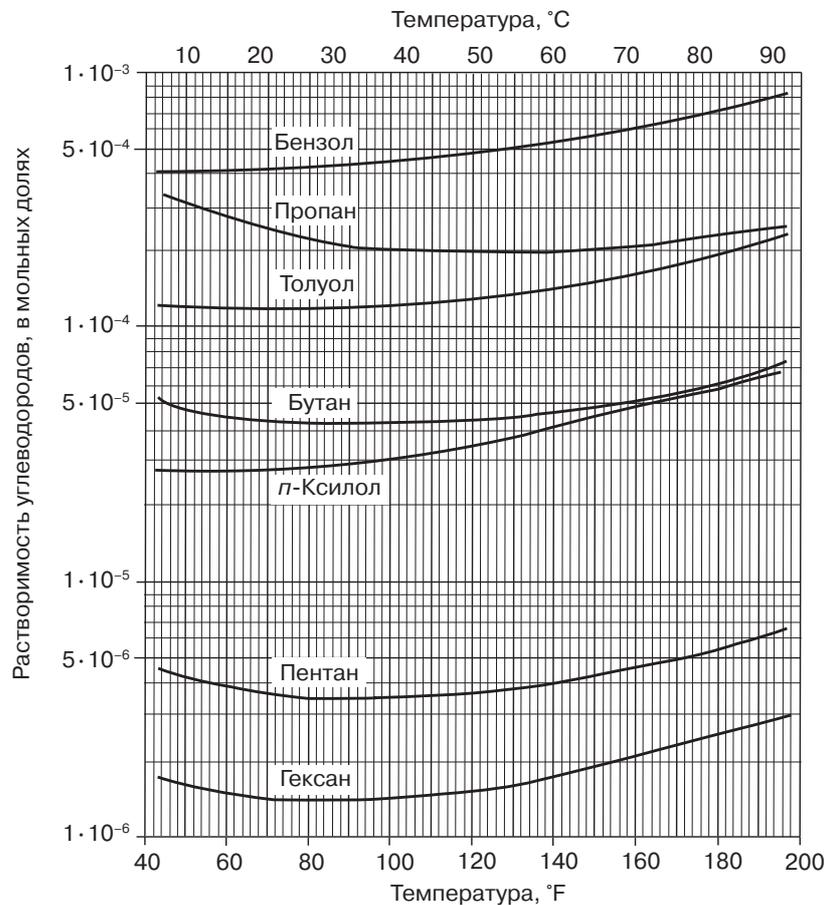


Рис. 15.6. Растворимость жидких углеводородов в воде. (Заимствовано из [Engineering Data Book, Section 20, Dehydration, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, OK, 2004c]. Публикуется с разрешения правообладателя.)

15.2.2.2. Обезвоживание твердыми влагопоглотителями

На удаленных промыслах целесообразно применять такие нерегенерируемые влагопоглотители, как CaCl_2 , но при обезвоживании углеводородных жидкостей в заводских условиях этот вариант из-за трудностей утилизации не может конкурировать с регенеративными процессами. В справочнике [Engineering Data Book, 2004c] дается краткое описание системы с двумя слоями, которая вырабатывает не концентрированный рассол, а твердые отходы. Отмечается, что в настоящее время этот процесс используется в меньших масштабах, что обусловлено трудностями утилизации отходов.

15.2.2.3. Отгонка газом

Отгонка газом — простой процесс, часто применяемый при морской добыче для обезвоживания конденсата перед подачей его на эксплуатационную платформу [Engineering Data Book, 2004c]. Жидкость обычно отпаривают сухим природным газом в тарельчатой

или насадочной колонне. Как видно из уравнения (4.2), коэффициент активности воды γ в жидких углеводородах измеряется десятками тысяч. Благодаря этому вода обладала гораздо большей летучестью, чем пропан. Этот принцип лежит в основе процесса.

Процесс малозатратен и эффективно использует производственную площадь. Но для него нужен сухой природный газ, который одновременно отгоняет и часть летучих углеводородов. Это обстоятельство делает процесс пригодным лишь для конденсатов и газового бензина. Отпарной газ необходимо компримировать и возвращать на установку осушки или направлять в систему топливного газа.

15.2.2.4. Перегонка

Пропан-бутановые смеси можно обезвоживать в колоннах специальной конструкции [Engineering Data Book, 2004c]. Вода в этих колоннах выходит через верх вместе с углеводородами и удаляется после отстаивания в приемнике верхней фракции. Углеводороды из конденсатора возвращаются в колонну в виде орошения. Нижний продукт колонны очень сухой, и требованиям отвечает даже боковой погон, отбираемый на три-четыре тарелки ниже верха колонны. Как указывает справочник [Engineering Data Book, 2004c], этот процесс экономически эффективен даже несмотря на необходимость охлаждения жидкости, отбираемой в виде бокового погона. Поэтому перегонка может быть предпочтительной для обезвоживания узкокипящих фракций.

15.2.2.5. Абсорбция

Обезвоживать жидкие продукты можно также абсорбцией гликолями. Такие процессы весьма схожи с процессами осушки газа гликолем, рассмотренными в главе 11.

15.2.3. Фракционирование

В табл. 15.1 приведены типичные рабочие условия в колоннах различного назначения. В таблицу для полноты информации включена и колонна стабилизации конденсата. Как указывалось ранее, схема фракционирования определяется текущей экономической ситуацией и требованиями заказчиков. С верха первой колонны вместо чистого этана часто отбирается этан-пропановая смесь. Этот продукт, независимо от того, представляет ли он собой чистый этан или этан-пропановую смесь, перекачивают заказчикам. Все остальные продукты можно вывозить в автомобильных или железнодорожных цистернах или перекачивать по трубопроводам.

Конструкции перегонных колонн выходят за рамки этой книги. Подробные сведения о конструкции колонн, контактных устройств и ребойлеров можно найти в справочнике [Engineering Data Book, 2004b].

15.3. Вопросы охраны труда и окружающей среды

Главные вопросы охраны труда и окружающей среды при очистке углеводородных жидкостей связаны с безопасным обращением и утилизацией щелочных соединений

и растворов. В настоящее время требования к содержанию серы устанавливаются исходя из условия некоррозионности продукта. Если стабильный газовый бензин используется как компонент моторного топлива, необходимы более строгие требования к общему содержанию серы.

Давление, оказываемое с целью снизить содержание серы в топливах, влияет на рынки газового бензина. Газовый бензин не может считаться приемлемым компонентом моторного бензина, если содержание серы в нем превышает 30 ppm. Другой крупный рынок газового бензина — нефтехимическое производство. Там газовый бензин как товар может стоить даже ниже, чем как компонент моторного бензина.

Вопросы для самопроверки

1. Почему устанавливаются требования к летучести (давлению паров по Рейду) газового бензина и стабильного конденсата?
2. Зачем нужна мокрая очистка жидкого конденсата, поступающего с пункта приема?
3. Почему на газовый бензин устанавливаются менее строгие требования к влагосодержанию, чем на товарный газ?
4. Какие факторы влияют на рабочие условия колонны стабилизации конденсата?
5. Чем обусловлены значительные различия в числе тарелок и кратности орошения колонн различного типа в табл. 15.1?
6. Сравните процессы очистки газов и жидкостей.
7. Перечислите основные различия в процессах регенерации адсорбента при очистке газов и жидкостей.
8. Откуда отбирается вода при обезвоживании пропана — с низа или с верха перегонной колонны? Почему?
9. В чем заключается главная проблема, связанная с присутствием COS в пропане?
10. В чем заключаются достоинства и недостатки использования отпарного газа при удалении следовых компонентов?

Задачи

15.1. Используя уравнение (15.1), найти скорость циркуляции (фунт-масса/ч, кг/ч) 15%-ного (по массе) раствора каустика (молекулярная масса равна 40), необходимую для удаления из смеси ГКЖ 22 фунт-масса/ч (10 кг/ч) метилмеркаптана (молярная масса — 48).

15.2. Принять, что в задаче 15.1 при реакции с каустиком удаляется 100 % меркаптана. Используя уравнение (15.2), найти количество воздуха (фунт-масса/ч, кг/ч), необходимое для регенерации раствора каустика.

15.3. Оператор установки типа *Merox*, которая использовалась для очистки ГКЖ в задаче 15.1, заметил, что со временем раствор каустика стал терять крепость. Анализ отработанного раствора каустика показал содержание Na_2CO_3 . Входящая ГКЖ промывалась раствором МЭА и не содержала CO_2 . Откуда берется CO_2 , реагирующий с циркулирующим раствором каустика?

15.4. Колонна деизобутанизации (разделения бутанов) содержит 80 тарелок. КПД тарелок близок к 100 %. Ввиду близости температур кипения изобутана и *n*-бутана для достижения требуемой четкости разделения продуктов необходимы высокая объемная

скорость орошения и подведение большого количества тепла к ребойлеру. Оператор рассматривает возможность установки дополнительной колонны деизобутанизации. Что можно изменить в новой колонне, чтобы уменьшить расход энергоносителей?

15.5. В колонну деизобутанизации из задачи 15.4 поступает 10 000 баррель/сут (66 м³/ч) смеси, содержащей 25 % изобутана и 75 % *n*-бутана по жидкому объему. Скорость орошения составляет 40 000 баррель/сут (265 м³/ч).

1. Какова кратность орошения колонны?

2. Найти кратность орошения, если сырье содержит равное количество изобутана и *n*-бутана, а скорость орошения остается той же.

15.6. В колонну фракционирования поступает ГКЖ со скоростью 100 000 баррель/сут. Сырье состоит из 35 % этана, 30 % пропана, 10 % изобутана и 20 % *n*-бутана, а остаток составляют фракции C₅₊ (газовый бензин). Содержание дано в процентах по жидкому объему. Колонна производит этан-пропановую смесь в пропорции 80:20 %об. (жидк.). Каковы приблизительные скорости (баррель/сут, м³/ч) выхода продуктов (этан-пропановой смеси, пропана, изобутана, *n*-бутана и газового бензина)?

Литература

Ariyapadi, S., Strickland, J.F., and Rios, J.A., Study evaluates design of high-capacity CO₂ injection plants, *Oil Gas J.*, 104(33), 74, 2006.

Borsboom, H., Clark, P., and Goar, B.G., New insights into the Claus thermal stage, chemistry and temperatures, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2003.

Carroll, J.J., Palfreyman, D., and Johnson, J.E., Fundamentals of acid gas injection (AGI), *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2005.

Clark, P. et al., Enhancing the performance of the CBA process by optimizing catalyst macroporosity, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2002, p. 79.

Crevier, P.P. et al., Quantifying the effect of individual aromatic contaminants on Claus catalyst, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2001.

Crevier, P.P. et al., Saudi Aramco eliminates Claus catalyst deactivation caused by aromatics using activated carbon, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2007.

Crevier, P.P., Roisin, E., and Bloemendal, G., TG 107 Low temperature tail gas treating catalyst is hot stuff, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2009, p. 379.

d'Haene, P.E., Tail gas treating, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2003, p. 89.

Dalrymple, D.A., DeBerry, D.W., and McIntush, K.E., CrystaSulf process for recovering small amounts of sulfur from gas streams, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 1999, p. 391.

Dalrymple, D.A., Petrincec, B.J., and Seeger, D.M., CrystaSulf—One-step H₂S to sulfur conversion or high-pressure natural gas, *Proceedings of the Eighty-fourth Annual Convention of the Gas Processors Association*, Tulsa, OK, 2005.

Duda, J.R. et al., Modeling exercises assess US CO₂—EOR potential, *Oil Gas J.*, 108(13), 52, 2010.

Echterhoff, L.W., State of the art of natural gas processing technologies, GRI-91/0094, Gas Research Institute, 1991.

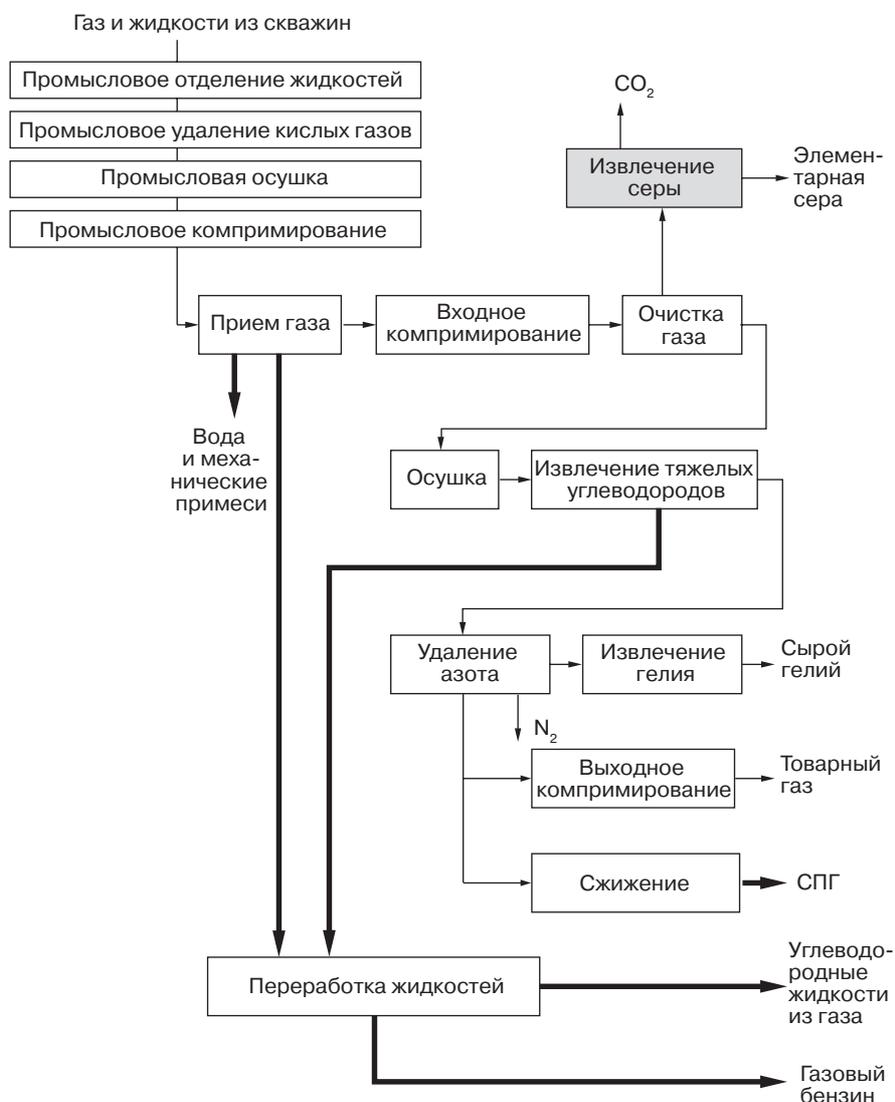
Engineering Data Book, Section 23, Physical properties, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, OK, 2004.

Georgia Gulf Sulfur Corporation, Sulfur properties, 2000. www.georgiagulf sulfur.com (retrieved November 2009).

Goar, B.G. and Meyer, S.E., Claus gas cleanup can now be better, easier, and less expensive to meet federal EPA restrictions, *Proceedings of the Eighty-Seventh Annual Convention Gas Processors Association*, Tulsa, OK, 2008.

- Goddin, C.S., Hunt, E.B., and Palm, J.W., CBA process up's Claus recovery, *Hydroc. Proc.*, 53(10), 122, 1974.
- Grekel, H., Kunkel, L.V., and McGalliard, R., Package plants for sulfur recovery, *Chem. Eng. Prog.*, 61(9), 70, 1965.
- Hardison, L.C., Applications of the LO-CAT process to sweetening natural gas, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 1984, p. 373.
- Hardison, L.C. and Ramshaw, D.E., New developments in the LO-CAT hydrogen sulfide oxidation process, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 1991.
- Hatcher, N. et al., Sulfur recovery fundamentals, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2007.
- Heguy, D.L. and Nagl, G.J., Consider optimized iron-redox processes to remove sulfur, *Hydroc. Proc.*, 82(1), 53, 2003.
- Holub, P.E. and Sheilan, M., Fundamentals of gas sweetening, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2000.
- Johnson, J.E. and Hatcher, N.A., A comparison of established sulfur degassing technologies, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2003a.
- Johnson, J.E. and Hatcher, N.A., Hazards of molten sulfur storage and handling, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2003b, p. 109.
- Kohl, A. and Nielsen, R., *Gas Purification*, 5th edn. Gulf Publishing, Houston, TX, 1997.
- Lagas, J.A., Borsboom, J., and Berben, P.H., The SUPERCLAUS process, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 1988, p. 41.
- Lagas, J.A., Borsboom, J., and Heijkoop, G., Claus process gets extra boost, *Hydroc. Proc.*, 68(4), 40, 1989.
- Lagas, J.A., Borsboom, J., and Goar, B.G., SUPERCLAUS, five years of operating experience, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 1994, p. 192.
- Leppin, D., Large-scale sulfur recovery, *Gas TIPS*, 7(1), 26, 2001.
- Maddox, R.N. and Morgan, D.J., Gas treating and sulfur recovery, *Gas Conditioning and Processing*, Norman, OK, 1998.
- McIntush, K.E., Petrinc, B.J., and Beitler, C.A.M., Results of pilot plant testing the CrystaSulf process, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2000.
- McIntush, K.E. et al., CrystaSulf process fills H₂S scavenging and sulfur recovery gap, *Gas TIPS*, 7(1), 19, 2001.
- Meyer, B., Elemental sulfur, *Chem. Rev.*, 76(3), 367, 1976.
- Moritis, G., EOR/heavy oil survey: CO₂ miscible, steam dominate enhanced oil recovery processes, *Oil Gas J.*, 108(14), 41, 2010.
- Moritis, G., More CO₂-EOR projects likely as new CO₂ supply sources become available, *Oil Gas J.*, 107(45), 53, 2009.
- Parnell, D., Look at Claus unit design, *Hydroc. Proc.*, 64(9), 114, 1985.
- Root, C.R. et al., Acid-gas injection in New Mexico relieves sulfur-recovery unit duty, *Oil Gas J.*, 105(35), 72, 2007.
- Shuai, X. and Meisem, A., New correlations predict physical properties of elemental sulfur, *Oil Gas J.*, 93(42), 50, 1995.
- Slavens, A. et al., Enhanced sulfur recovery from lean acid gases containing COS and mercaptans, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2010, p. 257.
- Strickland, J.F. et al., Relative capabilities and costs of tail gas clean-up processes, *Gas TIPS*, 7(1), 9, 2001.
- Tonjes, M., Drietzler, L., and Stevens, D.K., New approaches to processing lean acid gases, *Proceedings of the Laurance Reid Gas Conditioning Conference*, Norman, OK, 2010, p. 105.
- True, W.R., Global processing capacity trails advances in production, *Oil Gas J.*, 107(24), 50, 2009.
- Tuller, W.N. (ed.) *The Sulfur Data Book*, McGraw Hill, New York, 1954.
- U.S. Geological Survey, Mineral commodity summaries, 2009a. <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sulfur/mis-200901-sulfu.pdf> (retrieved November 2009).
- U.S. Geological Survey, Sulfur, statistics and information, 2009b. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/sulfur/sulfumyb04.pdf> (retrieved November 2009).
- Valdes, A.R., New look at sulfur plants Part 1: Design, *Hydroc. Proc.*, 43(3), 104, 1964.
- West, J.R., Thermodynamic properties of sulfur, *Ind. Eng. Chem.*, 42(4), 713, 1950.

Глава 16. Переработка и удаление кислых газов



16.1. Введение

Значительные объемы добываемого природного газа по содержанию кислых газов (H_2S и CO_2) не отвечают требованиям трубопроводной транспортировки. В прошлом значимой являлась лишь проблема удаления H_2S . Диоксид углерода не считался загрязнителем, и после отделения от природного газа его сбрасывали в атмосферу или использовали в операциях по повышению нефтеотдачи пластов (ПНП). Но при современном уровне обеспокоенности изменениями климата проблемы, создаваемые сбросом CO_2 в атмосферу, становятся актуальными.

В главе 10 описывались процессы удаления кислых компонентов из сырого природного газа; здесь же рассматриваются экономически целесообразные области применения кислых газов и их удаление экологически безопасными способами. В центре внимания главы лежит преобразование H_2S в серу. Кратко рассматриваются также закачка кислых газов в утилизационные скважины и применение их в операциях ПНП.

16.1.1. Диоксид углерода

С точки зрения газовой промышленности CO_2 обладает несколькими отрицательными качествами и лишь одним положительным. Главные недостатки CO_2 заключаются в том, что он:

- при наличии воды образует слабую, коррозионную кислоту;
- в низкотемпературных процессах может переходить в твердую фазу;
- является негорючим и снижает теплоту сгорания товарного газа;
- относится к загрязнителям атмосферы согласно мнению экспертов *EPA*.

Эти проблемы решаются отделением CO_2 от природного газа (см. главу 10) и сбросом его в атмосферу (если это допускается экологическими нормами) либо закачкой в подземные коллекторы.

Достоинство CO_2 заключается в том, что это превосходный агент для смешивающегося вытеснения нефти; данный метод ПНП приобретает всё большее значение.

16.1.2. Сероводород

Сероводород — крайне нежелательный компонент природного газа, поскольку характеризуется:

- чрезвычайной токсичностью;
- огнеопасностью;
- образованием слабой, коррозионной кислоты в присутствии воды.

В продукции газоперерабатывающих заводов допускаются лишь следовые количества H_2S . Приведение содержания H_2S в соответствие требованиям спецификаций обходится недешево.

Положительная сторона H_2S заключается в том, что его можно преобразовать в элементарную серу — важный промышленный химреагент, которая, в зависимости от цен

на рынке серы, может представлять собой пользующийся спросом побочный продукт. В определенных обстоятельствах H_2S в смеси с CO_2 используют в операциях ПНП.

16.2. Свойства серы

Чтобы читатель мог лучше понять процессы превращений серы, в этом разделе описываются некоторые ее уникальные физические свойства. Сера — необычный элемент. В естественном состоянии она существует не в атомарном виде, а как ряд аллотропных модификаций S_n . Значение n во многом зависит от температуры в твердой, жидкой и паровой фазах. Оно оказывает заметное влияние на свойства серы. Подробное рассмотрение аллотропных форм и их влияние на термодинамические и физические свойства выходят за рамки этой книги. В настоящем разделе описываются некоторые свойства серы; ее уникальное поведение иллюстрируется на примере зависимости теплоемкости жидкой серы от температуры (рис. 16.1). Сведения об остальных свойствах серы можно найти в других источниках [*Engineering Data Book*, 2004; Meyer, 1976; Tuller, 1954; West, 1950].

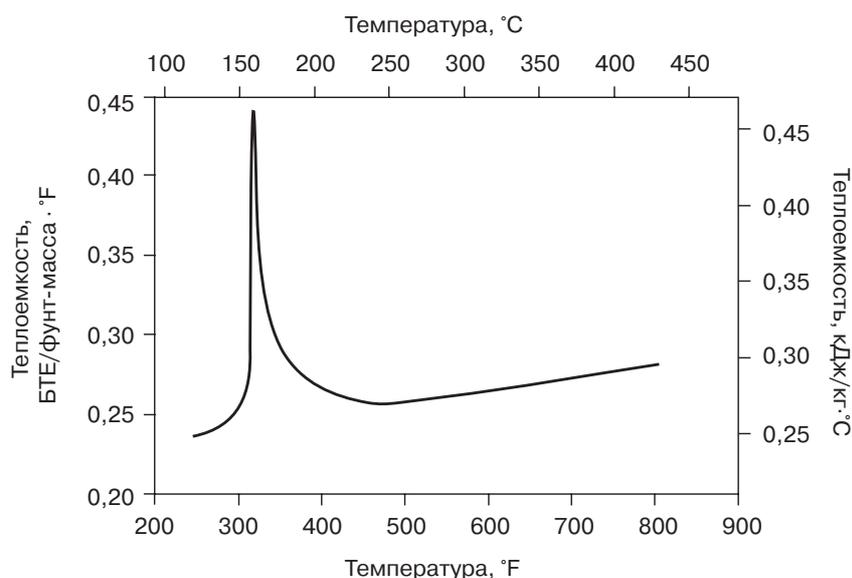


Рис. 16.1. Теплоемкость расплавленной серы в зависимости от температуры. Пик (точка λ) достигается при температуре 316,5 °F (158,0 °C). (Заимствовано из [*Engineering Data Book, Section 23, Physical properties, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, OK, 2004*]. Публикуется с разрешения правообладателя.)

16.2.1. Твердая фаза

Термодинамически стабильная форма твердой серы зависит от температуры. Одна из кристаллических форм (ромбическая) стабильна при температурах до 203,5 °F

(95,3 °C). Выше этой температуры структура кристалла изменяется на другую — моноклинную, которая стабильна до температуры плавления 247,3 °F (119,6 °C). Обе кристаллические формы образуют кольцевые структуры, состоящие из восьми атомов серы (S_8). При снижении температуры моноклинная форма постепенно переходит в ромбическую. Зависимости для теплоемкости приведены в [*Engineering Data Book*, 2004].

16.2.2. Жидкая фаза

Главные аллотропные модификации серы в жидком состоянии состоят из молекул с 2, 6 и 8 атомами (S_2 , S_6 и S_8). S_2 является димером, а S_6 и S_8 при низких температурах образуют кольцевые структуры. Согласно Мейеру [*Meyer*, 1976], вблизи температуры 316,5 °F (158,1 °C), называемой «точкой λ », почти все свойства расплавленной серы (например, теплоемкость, плотность, вязкость, коэффициент поверхностного натяжения) претерпевают резкие изменения с температурой. Такое аномальное поведение показано на рис. 16.1 на примере теплоемкости жидкой серы. Вязкость серы вблизи этой температуры тоже имеет максимум, хотя и не столь выраженный. Шуаи и Мейсем [*Shuai and Meisem*, 1995] представили зависимости для вязкости, плотности, давления паров, коэффициента поверхностного натяжения, коэффициента теплопроводности и теплоты сгорания серы. В справочнике [*Engineering Data Book*, 2004] приведены многие из этих зависимостей, а также равновесные свойства, необходимые для моделирования реакторов Клауса, рассматриваемых в следующем разделе.

Общепринятое объяснение [*Tuller*, 1954; *Meyer*, 1976] аномального поведения серы таково: при повышении температуры кольца S_8 размыкаются, превращаясь в линейные цепи S_8 ; последние полимеризуются, образуя более крупные молекулы. При дальнейшем росте температуры связанные цепи окончательно распадаются на одиночные молекулы S_8 и сера постепенно возвращается в исходное состояние.

Максимальная вязкость расплава чистой серы превышает 90 000 сП, что могло бы затруднить обращение с ним [*Engineering Data Book*, 2004]. К счастью, в присутствии H_2S вязкость расплава серы значительно снижается. Из всех часто используемых свойств серы лишь коэффициент теплопроводности плавно изменяется с температурой.

16.2.3. Паровая фаза

Пары серы существуют в виде S_x , где x может принимать значения от 1 до 8. На рис. 16.2 показано распределение главных модификаций паров серы в зависимости от температуры. При низких температурах преобладает S_8 ; при более высоких температурах S_8 переходит в S_6 , а в конечном счете — в S_2 . Такая последовательность вполне закономерна: повышенная температура означает повышенную энергию молекул, что ведет к разрыву колец. В равновесном паре ниже критической точки атомарная сера S_1 отсутствует [*Meyer*, 1976]. Образование серных кластеров оказывает весьма

выраженное влияние на физические свойства. Но влияние серных кластеров сказывается при значительно более высоких температурах, и изменения носят гораздо менее выраженный характер, чем в случае жидкой серы [Engineering Data Book, 2004].

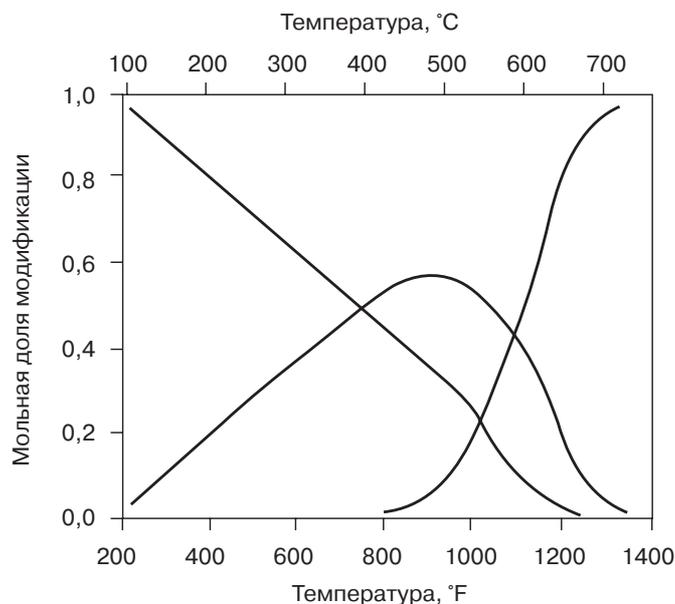


Рис. 16.2. Распределение модификаций серы в парообразном состоянии в зависимости от температуры. (Заимствовано из справочника [Engineering Data Book, Section 23, Physical properties, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, OK, 2004]. Публикуется с разрешения правообладателя.)

16.3. Процессы извлечения серы

Обзор газовой промышленности [True, 2009] показывает, что 83 из 577 (то есть 14 %) газоперерабатывающих заводов США сообщают о наличии мощностей для извлечения серы. Процессы переработки H_2S , извлеченного из природного газа, можно (в зависимости от количества производимой серы) подразделить:

- на крупномасштабные (свыше 25 длинных тонн в сутки¹ (дл. т/сут) элементарной серы);
- среднемасштабные (0,2–25 дл. т/сут элементарной серы);
- маломасштабные (менее 0,2 дл. т/сут элементарной серы).

К маломасштабным относятся, прежде всего, процессы с нерегенерируемыми поглотителями, рассмотренные в главе 10. В настоящей главе внимание уделяется

¹ Объемы производства серы принято выражать в одной из трех массовых единиц, которыми являются: 1) короткая (или американская) тонна (2000 фунт-масса = 907 кг); 2) длинная (или английская) тонна (2240 фунт-масса = 1016 кг); 3) метрическая тонна (1000 кг = 2204 фунт-масса). Производительность, или объемы производства, выражают в длинных либо метрических тоннах. В экологических нормативах США количества серы выражают в метрических тоннах. — Примеч. науч. ред.

главным образом крупномасштабным процессам (см. подраздел 16.3.1) и в меньшей степени — среднемасштабным (см. подраздел 16.3.2). В разделе 16.5 описывается подземная закачка кислых газов.

Главное направление использования серы — получение серной кислоты, которая применяется для производства промышленных продуктов широкой номенклатуры. Потребление серной кислоты считается ключевым показателем уровня промышленного развития стран. В США производится больше серной кислоты, чем какого-либо другого химреагента (*USGS, 2009b*).

Серу получают главным образом путем извлечения из побочных продуктов в процессах переработки нефти и природного газа. В 2008 г. Соединенные Штаты произвели около 9,2 млн метрических тонн серы, что составляет 13 % от мирового объема производства. Из всего этого количества около 80 % получено от нефтепереработки, 13 % — от газопереработки, остальная часть — из других источников [*USGS, 2009a*].

Экономика производства серы носит нетипичный характер. Производство большинства товаров следует традиционному сценарию спроса-предложения. Когда спрос увеличивается или снижается, производители изменяют объемы производства в соответствии со спросом. Экономика производства серы другая, так как сера, извлеченная из нефти или природного газа, является побочным продуктом процесса. Поэтому динамика производства серы лишь слабо связана с циклом спроса-предложения. Когда спрос на серу падает, нефте- или газоперерабатывающая компания не может снизить объемы ее производства, так как ее извлечение обусловлено экологическими требованиями. В этой ситуации затраты на извлечение серы становятся издержками производства. В результате производители серы иногда сталкиваются с проблемой утилизации больших излишков серы.

Наиболее исчерпывающие сведения о процессах извлечения серы можно найти в справочнике [*Engineering Data Book, 2004*], в работах Хетчера и соавторов [*Hatcher et al., 2007*], Мэддокса и Моргана [*Maddox and Morgan, 1998*], Коля и Нильсена [*Kohl and Nielsen, 1997*], Эктерхоффа [*Echterhoff, 1991*], а также Леппина [*Leppin, 2001*]. Стрикленд и соавторы [*Strickland et al., 2001*] подробно рассмотрели процессы установок доочистки хвостовых газов, а также сравнили затраты на извлечение серы.

16.3.1. Процесс Клауса

Согласно последним данным [*True, 2009*], в мире действуют 204 газоперерабатывающих завода, производящих серу, из которых 83 расположено в США, а 84 — в Канаде. На 192 из этих 204 заводов единственным или основным процессом преобразования H_2S в серу является процесс Клауса; большинство остальных процессов представляют собой различные его варианты. Согласно законам большинства стран, отходящие газы установок Клауса не отвечают нормативам предельно допустимых выбросов, поэтому остающиеся соединения серы приходится удалять с помощью установок доочистки хвостовых газов. Наиболее распространенными вариантами процесса Клауса являются прямое окисление (например, процесс *SUPERCLAUS*), а также процессы, протекающие при температурах ниже температуры точки росы

(такие как процесс адсорбции в холодном слое — *CBA*). Существуют и другие процессы — например, процесс очистки хвостовых газов компании *Shell* (*Shell Claus Offgas Treating* — *SCOT*). Все эти процессы будут рассмотрены далее.

16.3.1.1. Химия процесса

Процесс Клауса состоит в окислении сероводорода до воды и серы согласно уравнению [Engineering Data Book, 2004]



Эта суммарное уравнение просто отражает баланс масс и не является представлением механизма реакции или ее промежуточных этапов. На практике реакция осуществляется в два этапа:



Первый этап — высокоэкзотермическая реакция горения, второй — менее экзотермическая реакция, для достижения равновесия промотируемая катализатором. Дополнительные сведения о химии процесса Клауса содержатся в справочнике [Engineering Data book, 2004] и статьях Хетчера и соавторов [Hatcher et al., 2007], а также Борсбума и соавторов [Borsboom et al., 2003].

На рис. 16.3 представлены кривые равновесного превращения H_2S в серу в реакции Клауса. Коль и Нильсен [Kohl and Nielsen, 1997] утверждают, что необычная форма кривой равновесия обусловлена разными модификациями серы при разных температурах реакций. Авторы указывают, что при парциальном давлении серы $0,7 \text{ psi}$ ($0,05 \text{ бар}$) (абс.) и температурах ниже $700 \text{ }^\circ\text{F}$ ($370 \text{ }^\circ\text{C}$) паровая фаза состоит большей частью из S_6 и S_8 , но при том же парциальном давлении и температурах выше примерно $1000 \text{ }^\circ\text{F}$ ($540 \text{ }^\circ\text{C}$) преобладает S_2 . Это перераспределение модификаций вызывает изменение формы кривой равновесия реакции с нисходящей на восходящую, о чем свидетельствует рис. 16.3. Такое поведение оказывает существенное влияние на условия проведения процесса Клауса.

Как показывает рис. 16.3, максимальная степень превращения в серу достигается при температурах, близких к температуре плавления серы ($248 \text{ }^\circ\text{F}$, или $120 \text{ }^\circ\text{C}$). Для предотвращения образования твердой фазы в тех зонах установки, где имеется жидкая сера, температура должна превышать температуру плавления. В каталитических реакторах температура должна быть выше температуры точки росы серы, так как осаждение жидкой серы существенно снижает активность катализатора. Во избежание конденсации серы каталитические реакторы эксплуатируют при температурах выше температуры оптимального равновесного превращения. Именно по этой причине процесс проводят в ряде последовательно соединенных реакторов с отбором товарной серы из реакционной смеси между реакторами. Отбор серы смещает

равновесие реакции (16.3) вправо, в результате чего увеличивается количество производимой серы. Процесс *СВА*, рассматриваемый в подразделе 16.3.1.3, проводится вблизи точки максимальной степени превращения, но при этом возможно отложение жидкой серы в каталитическом слое.

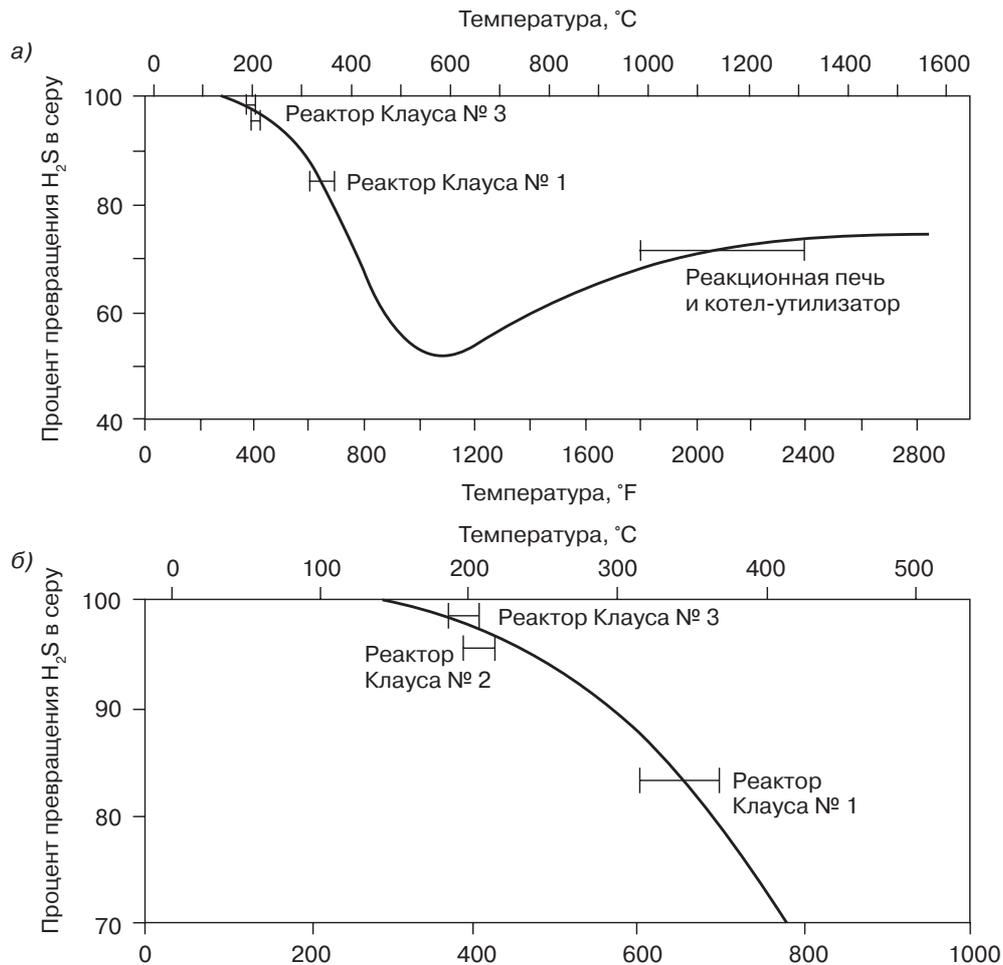


Рис. 16.3. Кривые равновесного превращения сероводорода в серу, типичные интервалы рабочих температур печи Клауса и типичные температуры на входе реакторов. (Заимствовано из [Engineering Data Book, Section 23, Physical properties, Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, OK, 2004]. Публикуется с разрешения правообладателя.)

16.3.1.2. Варианты процесса

Описания и рабочие данные вариантов процесса Клауса дали Коль и Нильсен [Kohl and Nielsen, 1997], Парнелл [Parnell, 1985], а также Хетчер и соавторы [Hatcher et al., 2007]. Всё широкое разнообразие вариантов процесса Клауса можно свести к двум разновидностям: прямоточной и разветвленной. Если концентрация H_2S достаточно высока, предпочтителен прямоточный процесс Клауса. При более низких

концентрациях H_2S может потребоваться разветвленный процесс. Ниже приводится описание этих вариантов. Во всех вариантах скорость подачи воздуха для горения контролируют таким образом, чтобы отношение H_2S к SO_2 на выходе конечного реактора поддерживалось равным 2:1 (см. уравнения в подразделе 16.3.1.1).

В табл. 16.1 указаны интервалы концентраций H_2S , при которых предпочтителен тот или иной вариант процесса Клауса. Следует заметить, что приведены приближенные значения концентраций и варианты процесса являются типичными, но не безусловными.

Таблица 16.1

Варианты процесса Клауса при различных концентрациях H_2S

| Концентрация, %мольн. | Процесс |
|-----------------------|--|
| 55–100 | Прямоточный |
| 30–55 | Прямоточный с предварительным подогревом кислого газа и/или воздуха |
| 15–30 | Разветвленный или прямоточный с предварительным подогревом кислого газа и/или воздуха |
| 10–15 | Разветвленный с предварительным подогревом кислого газа и/или воздуха |
| 5–10 | Разветвленный с подачей топливного газа в горелку печи, обогащением воздуха кислородом или предварительным подогревом кислого газа и воздуха |

16.3.1.2.1. Прямоточный процесс

На рис. 16.4 представлена упрощенная технологическая схема прямоточной установки Клауса. Эта схема наиболее предпочтительна, так как через реакционную печь проходит весь кислый газ, вследствие чего разлагаются все углеводородные и меркаптановые примеси, присутствующие в сырье.

На рис. 16.3 на кривой равновесного превращения H_2S в серу показаны приближенные значения температуры на входе реакторов Клауса и в реакционной печи. Температуры в каталитических реакторах должны поддерживаться выше температуры точки росы серы. Для стабильности пламени горелок температура в печи должна поддерживаться на уровне выше примерно 1700 °F (925 °C). Это требование определяет работу печи и котла-утилизатора.

Первая реакция (16.1) происходит в печи, работающей при давлении, близком к атмосферному (3–8 *psi*, 0,2–0,6 бар), и температурах порядка 1800–2500 °F (1000–1400 °C). Скорость подачи воздуха регулируют таким образом, чтобы примерно одна треть сероводорода превращалась в SO_2 и сгорали все остальные горючие вещества — углеводороды и меркаптаны. Теплота экзотермической реакции превращения H_2S используется для выработки пара высокого давления в котле-утилизаторе. Реакции (16.2) и (16.3) протекают в реакционной печи и котле-утилизаторе. Газы покидают котел-утилизатор при температуре 500–650 °F (260–340 °C) [Parrell, 1985], что выше температуры точки росы серы, так что конденсации серы в котле не происходит.

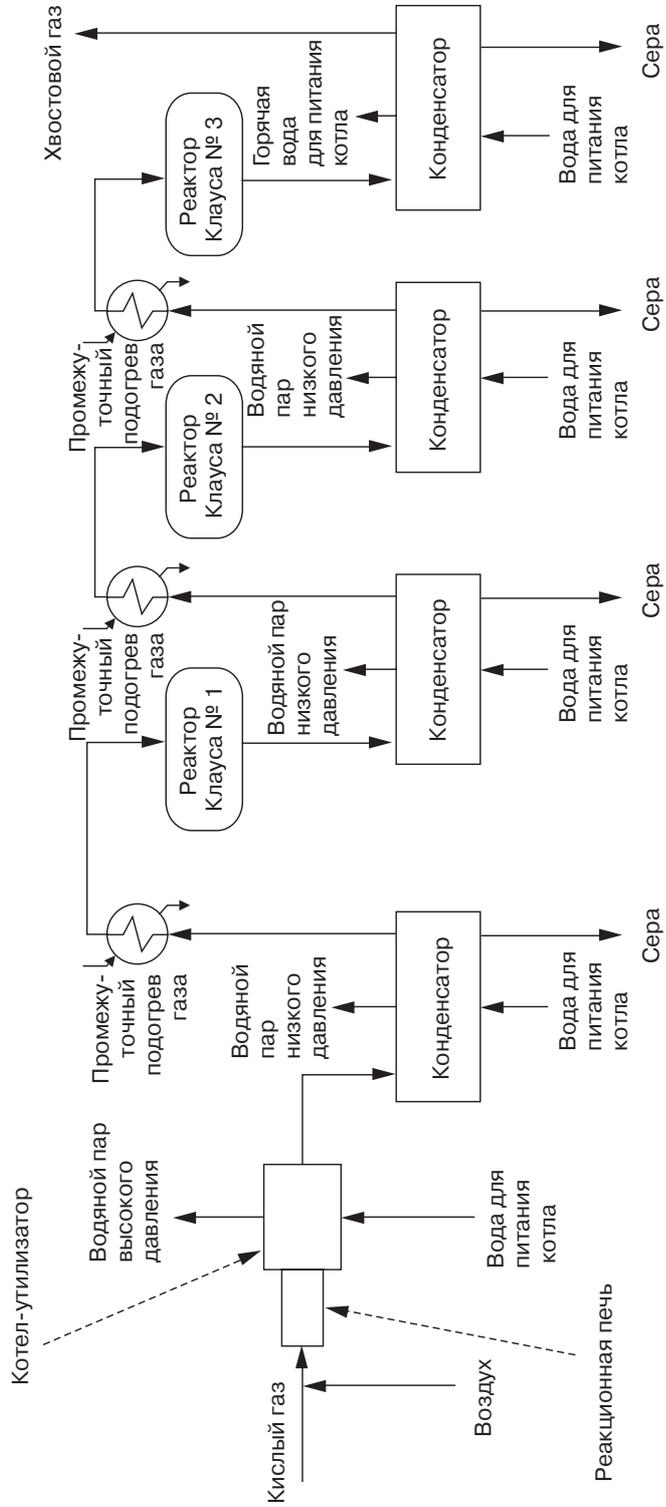


Рис. 16.4. Упрощенная схема прямого процесса Клауса

После котла-утилизатора следуют каталитические ступени, в которых происходит лишь реакция (16.3), так как весь кислород уже израсходован в печи. В качестве катализатора обычно используют оксид алюминия (Al_2O_3) или титана (TiO_2). После каждого каталитического реактора располагается конденсатор для отбора образовавшейся серы. Для отбора серы в жидком виде газ в конденсаторе охлаждают до $300\text{--}400^\circ\text{F}$ ($150\text{--}200^\circ\text{C}$). Конденсатор обычно охлаждают кипящей водой в целях выработки пара низкого давления. Пары серы покидают конденсатор при температуре точки росы и перед поступлением в следующий конвертор подогреваются, чтобы исключить осаждение серы на катализаторе. Типичные величины температур на входах каталитических ступеней равны соответственно 650 , 410 и 390°F (340 , 210 и 200°C). Так как реакция (16.3) является экзотермической, температуры на выходе реакторов выше входных и зависят от концентрации H_2S .

Подогрев газа между ступенями обычно осуществляется одним из следующих способов [Valdes, 1964; Grekel et al., 1965]:

- смешиванием входящего газа с газом, выходящим из предыдущего реактора;
- применением паровых теплообменников или газопламенных подогревателей;
- путем теплообмена между потоками газа, входящими и выходящими из реактора.

Температуру пламени печи важно поддерживать на уровне не ниже 1700°F (930°C), так как при более низких температурах пламя становится нестабильным. Таким образом, при низких концентрациях H_2S прямоточную схему нельзя использовать, так как тепло сгорания сырья слишком низка. Типичными решениями этой проблемы могут быть:

- предварительный подогрев воздуха и/или кислого газа;
- подача газового топлива в горелку реакционной печи;
- обогащение воздуха горения кислородом;
- использование разветвленного процесса.

Слейвенс и соавторы [Slavens et al., 2010] и Тонджес и соавторы [Tonjes et al., 2010] подробно рассмотрели варианты извлечения серы из кислых газов с низким содержанием H_2S .

На рис. 16.5 показана двухреакторная установка Клауса. Двухреакторная схема обусловлена тем, что используется процесс SCOT доочистки хвостовых газов (см. подраздел 16.3.1.3). Реакционная печь располагается слева; в центре находятся реакторы над соответствующими конденсаторами. В нижнем правом углу фотографии показана крытая серная яма.

16.3.1.2.2. Разветвленный процесс

На рис. 16.6 показана схема разветвленного процесса Клауса, применяемого при концентрациях H_2S в кислом газе ниже примерно 30 %об. В этой схеме поток сырья разветвляется: не менее одной трети сырья поступает в реакционную печь, а остальная часть соединяется с газом, выходящим из печи, после чего поступает в первый каталитический конвертор. Доля газа, направляемого в обход печи, подбирается так, чтобы пламя было стабильным, но она не должна превышать двух третей, так как одна треть H_2S должна прореагировать с воздухом горения с образованием SO_2 (см. стехиометрические соотношения в уравнениях (16.1)–(16.3)).

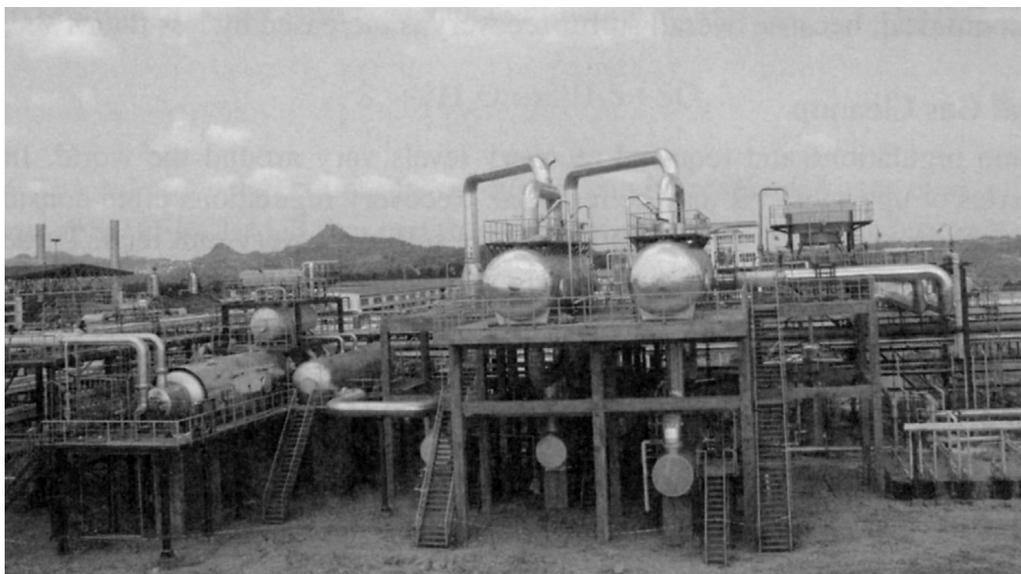


Рис. 16.5. Двухреакторная установка Клауса

Если в разветвленном процессе используется предварительный подогрев, можно перерабатывать кислые газы с содержанием до 7 % H_2S . Главный недостаток разветвленного процесса заключается в том, что до двух третей примесей сырья в обход реакционной печи поступает в первый каталитический конвертор, где они могут дезактивировать катализатор.

Такие ароматические соединения, как бензол, толуол, этилбензол и ксилолы (БТЭК), отравляют катализатор процесса Клауса. В прямоточном процессе ароматические соединения кислого газа разрушаются при температуре пламени в реакционной печи. Когда содержание H_2S в газе снижается, температура пламени падает и часть БТЭК может достичь каталитического слоя в первом реакторе. В разветвленном процессе до двух третей кислого газа проходит в обход печи, и в первый реактор попадают все содержащиеся в них ароматические соединения. В связи с этим из кислых газов с низкой концентрацией H_2S может потребоваться предварительно удалить ароматические соединения, если они содержатся в сырье в значительных количествах.

Влияние ароматических компонентов на катализатор процесса Клауса исследовали Кревьё и соавторы [Crevier *et al.*, 2001, 2007]. Они рассмотрели вариант удаления БТЭК пропусканием кислого газа через расположенный перед установкой Клауса адсорбер с регенерируемым угольным адсорбентом.

Как правило, глубина извлечения серы на рассмотренных выше традиционных установках составляет около 94–95 % при двух каталитических ступенях и может достигать 98 % в случае трех каталитических ступеней. Добавление четвертой ступени обычно себя не оправдывает, так как при этом суммарная глубина извлечения серы возрастает менее чем на 1 %.

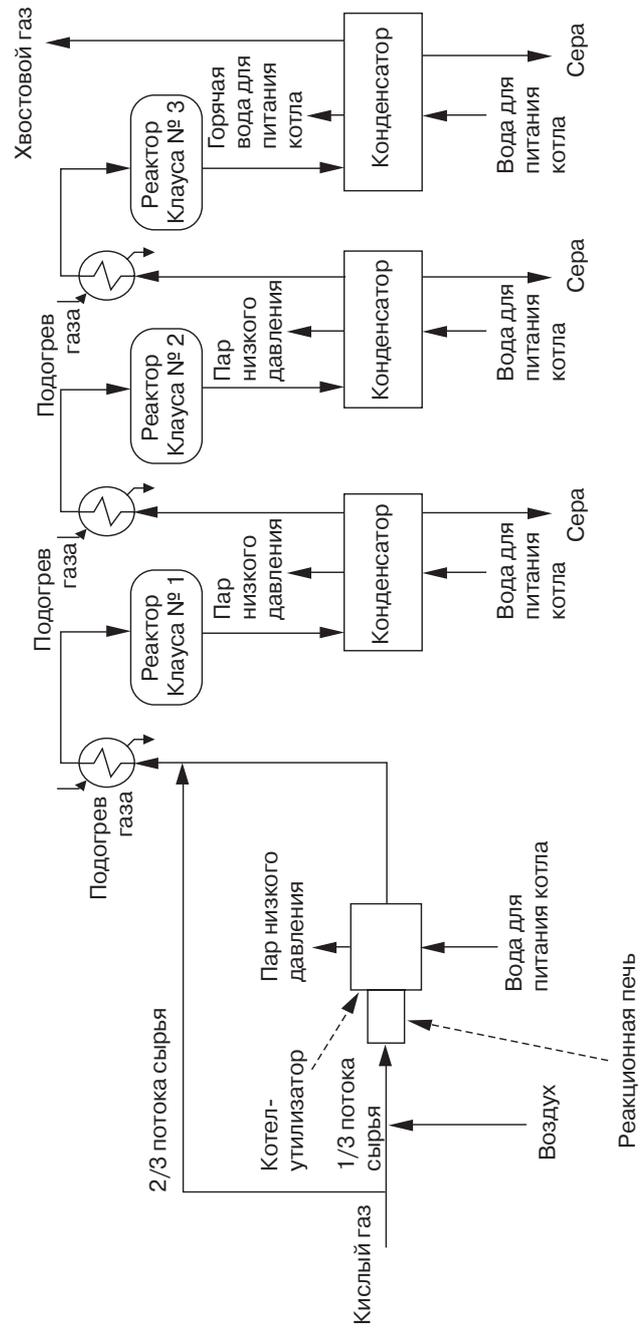


Рис. 16.6. Разветвленный процесс Клауса. (Замимствовано из [Echterhoff, L.W., State of the art of natural processing technologies, GRI-91/0094, Gas Research Institute, 1991]. Публикуется с разрешения правообладателя.)

16.3.1.3. Доочистка хвостовых газов

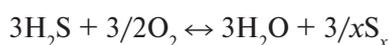
Нормативы выбросов серы и требуемая степень ее извлечения в разных странах различны. В США требуемая степень извлечения серы может достигать до 99,95 %. В нормативах степени извлечения серы часто учитываются такие факторы, как местоположение и производительность завода, а также содержание H_2S в сырье установки извлечения серы. Следствием введения этих нормативов стала повышенная потребность в очистке хвостовых газов. Для очистки хвостовых газов необходимо установить дополнительное оборудование после установки Клауса либо модифицировать саму установку. Каталитические процессы окончательного удаления серы можно подразделить на три категории [Kohl and Nielsen, 1997]:

- прямое окисление H_2S до серы (процесс *SUPERCLAUS*);
- процессы, осуществляемые при температурах ниже точки росы серы (процессы *CBA*, *MCRC*, *Sulfreen*);
- восстановление SO_2 с последующим извлечением H_2S (процесс *SCOT*).

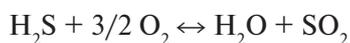
В этом разделе описывается по одному примеру процесса из каждой категории.

Процесс *SUPERCLAUS* — пример избирательного окисления H_2S до серы в целях окончательной очистки. Установка *SUPERCLAUS*, которую описали Лагас и соавторы [Lagas et al., 1988, 1989, 1994], а также Гоар и Мейер [Goar and Meyer, 2008], состоит из несколько измененной двухступенчатой установки Клауса и каталитического реактора третьей ступени, в котором происходит окисление остатков H_2S до серы. Процесс в целом показан на рис. 16.7.

Первый и второй реакторы содержат обычный катализатор Клауса, третий — катализатор селективного окисления. Сама установка Клауса работает при недостатке воздуха, так что газ, выходящий из второго реактора, содержит 0,8–3,0 % об. H_2S . В этот газ добавляется такое количество воздуха, чтобы содержание кислорода в нем находилось в пределах 0,5–2,0 % об. Затем смесь поступает в третий реактор, где происходит каталитическая реакция (16.1):



Катализатор селективного окисления в третьем реакторе не промотирует ни реакцию (16.2)



ни обратную реакцию серы с водяным паром



Вследствие этого общая глубина извлечения может достигать 99 % и выше. Лагас и соавторы [Lagas et al., 1988] описали модификацию процесса *SUPERCLAUS*, в которой глубина извлечения серы теоретически способна достигать до 99,5 %.

Процесс *CBA* широко применяется при температуре ниже точки росы серы. Один из многих вариантов процесса показан на рис. 16.8. На входе установки находится