

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

1. Классификация и состав газообразных топлив
2. Подготовка газа к фракционированию (процесс очистки и осушки)
 - 2.1 Очистка газа от примесей
 - 2.2 Очистка и осушка газа короткоцикловой безнагревной адсорбцией
3. Разделение газа на фракции на установке ГФУ
4. Получение и применение продуктов газодифракционирования

Заключение

Список использованной литературы

Введение

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность является одной из ведущих отраслей тяжелой промышленности. В последние годы добыча нефти значительно сократилась.

Перед нефтеперерабатывающей промышленностью поставлена задача повысить эффективность использования нефти, обеспечить дальнейшее улучшение её переработки.

В настоящее время особая роль отведена увеличению глубины переработки нефтяного сырья с помощью различных термических и химических методов, с целью получения из нефти большего количества светлых нефтепродуктов. Широкое применение в нефтепереработке имеет газ. Газ применяется как хладагент, топливо. В топливном балансе, газообразное топливо занимает существенное место. С каждым годом его потребление возрастает не только в промышленности, но и в хозяйстве. Газообразное топливо имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с другими видами топлива: оно широко распространено, дешево, имеются его большие запасы, легко осуществляется дозировка и регулировка с воздухом. Многие газы обладают высокой тепловой ценностью. При сгорании они развивают высокую температуру, полностью сгорают с небольшим коэффициентом избытка воздуха, не содержат коррозионно-агрессивных веществ. Газообразное топливо очень удобно в использовании: в помещениях сохраняется чистота, так как при его сгорании не выделяются копоть и смолы, не остается золы, а продукты сгорания почти не содержат веществ, вредных для окружающей живой природы. Хранение газообразного топлива централизованно, что удобно для потребления: не нужны индивидуальные складские помещения, специальные хранилища. Использование газовых магистралей особенно важно для тех районов, где нет запасов твердого и жидкого топлива.

Основной недостаток многих видов газообразного топлива - их высокая взрывоопасность (природные газы, водород, метан). Легкая утечка горючих газов через мельчайшие неплотности требует внимания и осторожности при использовании. Те газы, в состав которых входит окись углерода, сильно ядовиты. Однако соблюдение правил технической и противопожарной безопасности, а также выполнение рекомендуемых мер, делает эксплуатацию газовых установок надежной и безопасной.

1. Классификация и состав газообразных топлив

Газообразные топлива - это в основном смесь различных газов, таких как метан, этилен, и других углеводородов. Также в состав газообразного топлива входят оксид углерода, диоксид углерода или углекислого газа, азот, водород, сероводород, кислород и другие газы, а также водяные пары.

Все виды газообразного топлива по теплоте сгорания делят на три группы: 1) низкокалорийные газы (генераторный, смешанный, доменный, рудничный и др.), выделяющие до 10000 кДж/м³; 2) среднекалорийные (водяной, светильный, коксовый и др.), при их сгорании выделяется 10000-20000 кДж/м³; 3) высококалорийные - более 20000 кДж/м³, к их числу относятся различные природные газы газовых месторождений, нефтяные или попутные газы, добываемые вместе с нефтью из нефтяных скважин, сжиженные газы, а также различные крекинговые и другие газы, получаемые при переработке нефти.

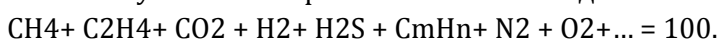
Газообразное топливо может быть естественным и искусственным. К естественным относятся легкие газообразные углеводороды, улавливаемые при добыче нефти, и природные газы чисто газовых месторождений. По составу и тепловой ценности природные газы различных месторождений отличаются незначительно. Их главная составная часть (92-99%) - метан CH₄, что и обуславливает высокую взрывоопасность. Природный газ - самое дешевое топливо, что делает его чрезвычайно перспективным для использования во многих отраслях хозяйства. С каждым годом он находит все более широкое применение и в сельском хозяйстве и для обеспечения различных технологических и бытовых нужд.

Искусственные горючие газы получают при переработке твердых и жидких топлив (процессы сухой перегонки, коксования, полукоксования и др.). Наиболее распространены светильный, коксовый, водяной, смешанный, крекинговый. По тепловой ценности искусственные газы бывают как низко, так и высококалорийными. Их используют как топливо, а также часто смешивают с природным для снижения взрывоопасности. Смешивание проводят на специальных станциях, а к потребителю уже поступает готовый двойной или тройной газ. Однако необходимо помнить, что газ, поступающий к потребителю, все равно взрывоопасен, а часто и ядовит (если в нем содержится окись углерода) и поэтому требует осторожного обращения с ним.

Газовое топливо представляет собой смесь горючих и негорючих газов. Горючими являются метан, пропан, бутан, этан, водород и окись углерода; негорючими - азот, углекислый газ и кислород, а также некоторое количество примесей как горючих, так и негорючих веществ, количество которых лимитируется ГОСТ 5542-78.

С помощью приборов, называемых газоанализаторами, определяют состав газообразного топлива.

В состав сухого газообразного топлива входят:



Метан (CH₄) - основная составляющая часть многих природных газов. При сгорании 1 м³ метана выделяется 35 800 кДж теплоты. Метана в природных газах может содержаться до 93-98%.

Этилен (C_2H_4) - при сгорании 1 м³ этилена выделяется 59000 кДж теплоты. В газах может содержаться небольшое его количество.

Водород (H_2) - при сгорании 1 м³ водорода выделяется 10800 кДж теплоты. Многие горючие газы, кроме коксового, содержат относительно небольшое количество водорода. Однако в коксовом газе его содержание может достигнуть 50-60%.

Пропан (C_3H_8), бутан (C_4H_{10}) - при горении этих углеводородов выделяется большее количество теплоты, чем при сгорании этилена, но в горючих газах их содержание незначительно.

Оксид углерода (CO) - при сгорании 1 м³ этого газа выделяется 12770 кДж теплоты.

Оксид углерода - основная горючая составляющая доменного газа. Этот газ не имеет ни цвета, ни запаха, очень ядовит.

Сероводород (H_2S) - при горении 1 м³ сероводорода выделяется 23400 кДж теплоты.

При наличии в газообразном топливе сероводорода повышается коррозия металлических частей печи и газопровода. При одновременном присутствии в газе кислорода и влаги корродирующее воздействие сероводорода усиливается.

Сероводород - тяжелый газ с неприятным запахом, обладает высокой токсичностью.

Остальные газы (CO_2 , N_2 , O_2) и пары воды - балластные составляющие. Их присутствие в топливе приводит к понижению температуры его горения. При повышении содержания этих газов снижается содержание горючих составляющих. Содержание в топливе более 0,5% свободного кислорода считается опасным по условиям техники безопасности.

Природные газы чисто газовых месторождений состоят в основном из метана (CH_4), относятся к категории сухих (тощих) газов и характеризуются относительным постоянством состава, в то время как состав газов газонефтяных месторождений непостоянен и зависит от природы нефти, величины газового фактора и условий разделения нефтегазовых смесей.

Попутные газы из газовых шапок нефтяной залежи, как правило, содержат меньше тяжелых углеводородных газов, чем газы, получаемые из месторождений нефти, в которой они были растворены.

В народном хозяйстве широко применяются сжиженные углеводородные газы, которые находят применение в сельской местности и населенных пунктах, удаленных на значительные расстояния от магистральных газопроводов.

К сжиженным углеводородным газам относятся такие углеводороды, которые при нормальных условиях находятся в газообразном состоянии, а при относительно небольшом повышении давления (без снижения температуры) переходят в жидкое состояние.

Сжиженные газы представляют собой смесь углеводородов, в основном пропана и бутана, с небольшими примесями более тяжелых. Источниками их получения являются попутные газы нефтяных и газоконденсатных месторождений и газы, образующиеся при переработке нефти. При атмосферных условиях сжиженные газы переходят в газообразное состояние, а при повышении давления или при снижении температуры превращаются в жидкость. Для транспортировки и хранения эти газы обычно сжижают, а у потребителей они используются в газовой фазе.

При снижении давления эти углеводородные жидкости испаряются и переходят в паровую фазу. Это позволяет перевозить и хранить сжиженные углеводороды, как жидкости, а контролировать, регулировать и сжигать газообразные углеводороды, как газы.

Доменный газ получается при выплавке чугуна в доменных печах как побочный продукт. Процесс образования доменного газа связан с взаимодействием углерода кокса с дутьем и реакциями восстановления железных руд. Состав доменного газа зависит от влажности и температуры подогрева дутья, обогащения его кислородом. Особенности газообразных углеводородов являются: высокая плотность, значительно превышающая плотность воздуха; медленная диффузия в атмосферу, низкие температуры воспламенения, низкие пределы взрываемости в воздухе, высокий объемный коэффициент расширения жидкой фазы и другие факторы, которые повышают требования при их использовании.

Из углеводородных сжиженных газов в качестве топлива главным образом используются пропан, бутан и их смеси. Соотношение пропана и бутана в смеси этих газов устанавливается по соглашению между потребителем и поставщиком газа. Технический пропан является универсальным сжиженным газом, так как он может применяться при естественном и искусственном испарении жидкости в пределах изменения температур от +45 до -35°C. Это позволяет в любое время года устанавливать баллоны и резервуары с жидким пропаном в отапливаемых и неотапливаемых помещениях, снаружи здания и в грунте. Достоинством пропана является и то, что образующиеся в начале и в конце опорожнения емкостей пары при любом методе испарения почти однородны по своему составу.

Основными видами газообразного топлива, используемого для газоснабжения городов и населенных пунктов, являются горючие газы с низшей теплотой сгорания не менее 12,57 мДж/м³ и согласно ГОСТ 5542-78 он должен соответствовать следующим требованиям: содержание в нем вредных примесей на 100 м³ газа не должно превышать (г):

Сероводорода - 2.

Смолы и пыли - 0,1.

Аммиака - 2.

Нафталина летом - 10.

Цианистых соединений нафталина зимой - 5.

В пересчете на HCN - 5.

Содержание кислорода не должно быть более 1% по объему.

Запах нетоксичных газов должен ощущаться при содержании их в воздухе в количестве не более 1/5 от нижнего предела воспламеняемости, а запах токсичных газов - при содержании их в воздухе и в количествах, допускаемых санитарными нормами, для чего газ должен одорироваться, если он не обладает достаточно сильным и характерным запахом.

Газы сухой перегонки твердого топлива можно подразделить на две группы: на газы с низким содержанием балласта и газы с высоким содержанием балласта.

Запах нетоксичных газов должен ощущаться при содержании их в воздухе в

количестве не более 1/5 от нижнего предела воспламеняемости, а запах токсичных газов - при содержании их в воздухе и в количествах, допускаемых санитарными нормами, для чего газ должен одорироваться, если он не обладает достаточно сильным и характерным запахом.

Газы с малым содержанием балласта получают сухой перегонкой углей и сланцев в печах с внешним обогревом. Их можно получить также при нагреве перерабатываемого топлива твердым теплоносителем, например золой или песком, при температуре около 900 °С.

К числу газов с малым содержанием балласта принадлежат газы, производимые полукоксованием, т. е. нагревом угля или сланцев до 500--550 °С, и газы, полученные в процессе коксования, т. е. нагревом каменных углей до температуры порядка 1000 °С.

При сухой перегонке топлива с высоким содержанием кислорода в горючей массе (древесина и торф) в первый период сухой перегонки выделяется большое количество СОг, сильно балластирующей газ. При сухой перегонке твердого топлива путем прямого контакта с дымовыми газами получают газ, сильно разбавленный азотом.

Газы полукоксования. При полукоксовании твердого топлива получают три товарных продукта -- полукокк, первичную смолу и газ.

В зависимости от вида топлива, подвергаемого термической обработке, получают древесный, торфяной, буроголиный и каменноугольный полукоксовый газы.

Полукоксовые газы не занимают существенного места в газовом балансе.

В послевоенные годы разработаны методы комплексного энергохимического использования твердого топлива на электростанциях с получением полукоксового газа.

Высококалорийный газ с теплотой сгорания 11000 ккал/м³ можно получить по методу, разработанному в Энергетическом институте им. Г. М. Кржижановского, -- полукоксованием мелкозернистого сланца с применением нагретой до 800--900° С золы или другого твердого теплоносителя. При температуре в реакторе 500° С из 1 т сухого сланца получают ~40 м³ газа, 10 кг газового бензина, 190 кг сырого сланцевого масла (топлива для стационарных котлов).

После выделения непредельных углеводородов для использования в химической технологии получают остаточный газ с теплотой сгорания ~6500 ккал/м³.

При энергохимической переработке бурого угля с твердым теплоносителем можно получить: полукоксовый газ (теплота сгорания около 3500 ккал/м³), смолу (9000 ккал/кг), полукокк (6500 ккал/кг).

Внедрение энергохимических методов переработки твердого топлива позволит увеличить ресурсы газа и смолы в стране. Стоимость сооружения комплексной энергохимической установки меньше суммарной стоимости электростанции и полукоксовой установки, сооружаемых отдельно, однако, естественно, больше стоимости сооружения одной лишь электростанции, в особенности предназначенной для работы на природном газе или мазуте.

Коксовый газ. Большой удельный вес в газовом балансе страны имеют коксовые

газы, получаемые в виде побочного продукта при производстве кокса, осуществляемом при температуре порядка 1000 °С.

При повышении температуры сухой перегонки углей увеличивается выход газа и возрастает содержание в нем водорода; содержание в газе метана и других углеводородов уменьшается, снижается теплота сгорания газа.

Помимо температуры, на состав и теплоту сгорания газа большое влияние оказывает продолжительность процесса коксования. Газ, отбираемый в начале процесса, характеризуется большим содержанием углеводородов и более высокой теплотой сгорания, чем газ, получаемый в конце процесса и отличающийся более высоким содержанием водорода и пониженной теплотой сгорания.

На теплоту сгорания влияет также состав непредельных углеводородов, поглощаемых совместно бромной водой в процессе газового анализа в аппаратах ВТИ и в других химических газоанализаторах.

В коксовом газе содержится также несколько процентов азота, проникающего в газ из дымовых газов вследствие неплотности стенок камер. Поэтому теплота сгорания коксового газа соответственно снижается.

Суммарные изменения в составе газа обуславливают колебания теплоты сгорания коксовых газов до 25%. Жаропроизводительность газа меняется при этом лишь до 1,5%, что дает возможность поддерживать определенный температурный режим в топливоиспользующих установках и определять располагаемое тепло продуктов сгорания и потери тепла с уходящими газами.

Коксовый газ -- весьма ценный вид топлива. Высокая жаропроизводительность обеспечивает возможность его использования в мартеновских, доменных и других высокотемпературных печах. Высокое содержание в коксовом газе молекулярного водорода (50--60%) делает его особенно ценным для применения в доменных печах в качестве восстановителя и сырья для получения водорода.

После выделения из коксового газа водорода методом глубокого охлаждения получают остаточный газ с содержанием порядка 50% CH_4 и низшей теплотой сгорания ~6000 ккал/м³.

Недостаток коксового газа -- токсичность, вызванная содержанием в нем 6--10% CO , а также H_2S (при квалифицированном использовании газа требуется серочистка).

2. Подготовка газа к фракционированию

Газовые месторождения, как и нефтяные, находятся в различных регионах земной поверхности: на суше, под водой озер, морей и океанов.

Наибольшие запасы газа и нефти сосредоточены в России, Саудовской Аравии, США, Иране, Ираке, Мексике и в ряде других стран.

Мировые запасы газа составляют 143 трлн. м³, а нефти - 136 трлн. т.

Широкое применение природного газа началось лишь в середине XX-ого столетия. В период с 1950 г. по 1970 г. добыча газа в мире возросла с 192 млрд. м³ до 1 трлн. м³, т. е. в 5 раз.

Углеводородные газы, представляющие собой смесь углеводородов, наряду с нефтью, являются исходным сырьем для получения топливных компонентов, нефтехимического синтеза и органического синтеза.

Месторождения природного газа в зависимости от происхождения делят на три группы: чисто газовые, газоконденсатные и газонефтяные.

В чисто газовых месторождениях основным компонентом является метан (от 98 об. % и выше). Месторождения этих газов не связаны с месторождением нефти.

Природный газ - одно из важнейших горючих ископаемых, занимающие ключевые позиции в топливно-энергетических балансах многих государств, важное сырье для химической промышленности.

Почти на 90 % он состоит из углеводородов, главным образом метана (CH₄).

Содержит и более тяжелые углеводороды - этан, пропан, бутан, а также меркаптаны, сероводород и пары воды (вредные примеси), азот и углекислый газ (они бесполезны), полезные примеси гелия и других инертных газов. Энергетическая и химическая ценность природного газа определяется содержанием в нем углеводородов. Метан, содержащийся в природном газе, представляет немалую ценность для химической промышленности. При неполном его окислении образуется водород, оксид углерода (CO), ацетилен, а на их основе получают альдегиды, спирты, ацетон, уксусную кислоту, аммиак, формальдегид, метанол, хлороформ. Метан служит исходным сырьем для производства сажи. Этан является важнейшим сырьем для пиролиза. Природный газ, а не вода, является главным источником промышленного получения водорода. И все же в основном метан идет на сжигание. Природные газы широко используются для газификации промышленных районов и населенных пунктов.

Синтетические возможности других углеводородов, содержащихся в природном газе, более широкие, чем метана, но их содержание очень мало, и поэтому они не представляют интереса как сырье для органического синтеза.

Очень важно и ценно, что природный газ можно транспортировать на значительные расстояния с относительно небольшими затратами - по газопроводам.

Газы угольных пластов также представляют собой метановые газы и извлекаются при разработке угольных месторождений с целью предотвращения их выделения в горные выработки. В некоторых странах (Бельгии, Германии, Китае и др.) угольный газ используется как топливо. В относительно небольших количествах природные газы содержатся в пористых или трещиноватых породах, вмещающих рудные и нерудные полезные ископаемые, и мешают добыче последних, выделяясь в рудничную атмосферу.

В настоящее время газ используется в больших объемах, поэтому особенно актуально создание его резервов. Это привело к решению проблемы хранения газа и его транспортировки в больших объемах.

В газгольдерах хранится лишь минимально необходимый запас газа. Газгольдеры предназначены главным образом для того, чтобы с их помощью регулировать суточные неравномерности потребления газа на производстве. Для компенсации суточной неравномерности газового потребления используют газгольдеры высокого (цилиндрические и сферические) давления от 7.10⁴ до 30.10⁴ Па и низкого (мокрые и сухие) давления до 4000 Па. Для покрытия сезонной неравномерности газового потребления требуются крупные хранилища. На изготовление газгольдеров, в этом

случае, придется расходовать слишком много стали и потребуются значительные площади для их установки. Поэтому компенсацию сезонной неравномерности газопотребления осуществляют с помощью подземных хранилищ, удельный расход металла на сооружения которых в 20-25 раз меньше.

Хранят природный газ в подземных газохранилищах, нередко используя для этого прежние выработки и огромные естественные пещеры. Первое в мире подземное газохранилище было сооружено на базе истощенного газового месторождения в провинции Онтарио (Канада) в 1915 году. В нашей стране подземное газохранилище - Башкатовское на западе Оренбургской области - было введено в эксплуатацию в 1958 году.

Различают два типа подземных газохранилищ: в искусственных выработках и в пористых пластах. Первый тип хранилищ получил ограниченное распространение. Так, в США по состоянию на 2004 год на них приходилось лишь 6 % из 371 подземных газохранилищ: 1 - в переоборудованной угольной шахте и 21 - в отложениях каменной соли. Остальные 349 подземных газохранилищ относятся к хранилищам второго типа: из них 305 размещены в отработанных нефтяных и газовых месторождениях, а 44 - в водоносных пластах.

Широкое использование хранилищ в истощенных нефтегазовых месторождениях объясняется минимальными дополнительными затратами на оборудование подземных газохранилищ, поскольку саму ловушку с проницаемым пластом природа уже «изготовила».

Давление закачиваемого в подземное хранилище газа достигает 15 МПа. Для закачки используют газомоторные компрессоры.

При отборе газа из хранилища его дросселируют, производят очистку и осушку газа, а затем после замера количества возвращают в магистральный газопровод. Если давление газа в подземном хранилище недостаточно высоко, его предварительно компримируют и охлаждают.

Очистка газа от пыли, окалины и частиц масла перед его закачкой в хранилище имеет очень большое значение, т. к. в противном случае засорится призабойная зона и уменьшается приемистость скважин.

Оптимальная глубина, на которой создаются подземные газохранилища, составляет от 500 до 800 м. Это связано с тем, что с увеличением глубины увеличиваются затраты на обустройство скважин. С другой стороны, глубина не должна быть слишком малой, т. к. в хранилище создаются достаточно высокие давления.

Подземное хранилище заполняют газом несколько лет, закачивая каждый сезон несколько больший объем газа, чем тот, который отбирается.

Общий объем газа в хранилище складывается из двух составляющих: активной и буферной. Буферный объем обеспечивает минимально необходимое заполнение хранилища, а активный - это тот объем газа, которым можно оперировать.

Газонефтяные - попутные газы, сопровождающие нефть и выделяющиеся при ее добыче. Месторождения этих газов генетически связаны с месторождениями нефти. Характерной особенностью состава нефтяных попутных газов является наличие в них, кроме метана, этана, пропана бутанов и паров более тяжелых углеводородов. Во

многих попутных нефтяных газах присутствует сероводород, негорючие компоненты: азот, углекислый газ, а также редкие газы - неон и аргон. Последние содержатся в малых количествах, но являются полезными и нужными для народного хозяйства газами и их выделение представляет промышленный интерес. Нефть и газ скапливаются в таких участках земной коры («ловушках»), где физические и геологические условия благоприятствуют длительному хранению. В нефтяной залежи газ, сопровождающий нефть, может находиться в растворенном виде (тяжелые углеводороды) или располагаться над скоплением нефти в виде «газовой шапки». Состав свободных газов, находящихся непосредственно над нефтью или мигрировавших в выше расположенные коллекторы, может сильно отличаться от состава газов, растворенных в нефти. Состав попутных нефтяных газов, выделяющихся из нефти в процессе ее добычи, значительно отличается от состава свободных газов, добываемых из газоносных пластов того же месторождения. Влиянием растворимости тяжелых углеводородов могут быть объяснены часто наблюдаемые расхождения в составе образцов газов, получаемых из одной и той же нефтяной скважины. Состав газов сильно зависит от условий отбора пробы, от давления, под которым находится газ в скважине, соотношения в пробе свободного газа из залежи и газа, выделившегося из нефти при ее подъеме в скважине. В связи с этим содержание и состав тяжелых углеводородов в газах, отобранных на одной и той же площади, показывают значительные колебания. Это относится и к таким хорошо растворимым газам, как H_2S и CO_2 .

При вскрытии пласта из скважины вначале начинает фонтанировать газ газовой шапки, а затем, по мере падения давления, начинает выделяться газ, растворенный в нефти. В некоторых случаях, когда газ полностью растворен в нефти, он добывается вместе с нефтью. Количество газа в кубических метрах, приходящееся на 1 т добываемой нефти, называется газовым фактором, который для различных месторождений неодинаков и зависит от природы месторождения, режима его эксплуатации и может изменяться от 1-2 м³ до несколько тысяч м³ на 1 т добываемой нефти.

Большая часть попутных нефтяных газов относится к «жирным» газам, содержащим кроме метана и C_2-C_4 , тяжелые углеводороды C_5+ в количестве 50 г/м³. При переработке попутных нефтяных газов, прежде всего, удаляют бензин, т. е. из них выделяют углеводороды, входящие в состав бензина. Полученный таким образом бензин называют газовым, и он является добавкой к товарным бензинам. После отбензинивания попутные нефтяные газы состоят преимущественно из метана, а также небольших количеств этана, пропана и бутанов.

Нефтяные попутные газы используют в качестве топлива и химического сырья. Энергетическое использование связано с их высокой теплотворной способностью, которая колеблется от 2225 до 3350 кДж/м³ углеводородной части газа. При электрокрекинге из метана образуется ацетилен, при конверсии метана перегретым водяным паром в присутствии катализаторов образуется смесь CO и H_2 , применяющаяся как сырье во многих органических синтезах. Этан и пропан служат источником получения этилена и пропилена, на основе которых получают

полиэтилен и полипропилен. Из пропилена получают производные акриловой кислоты, акриламид, акрилонитрил, ацетонитрил. Бутаны и пентаны служат источником получения бутадиена и изопрена, на основе которых получают синтетические каучуки. Бутан используют для получения бутиловых спиртов, кетонов и других соединений.

При содержании в газе 5 об. % и более этана и углеводородов C3 и выше месторождения относят к газоконденсатным. Образование газоконденсатных месторождений объясняется растворимостью нефти и газа под высоким давлением в глубинных пластах. Плотность газов (этана, пропана) при сверхкритических температурах под давлением около 75 МПа и более превышает плотность жидких углеводородов и поэтому последние растворяются в сжатом газе. При разработке газоконденсатных месторождений давление снижается, и жидкие углеводороды отделяются от газа в виде газового конденсата, т. е. в виде жидкой фазы.

Содержание жидких компонентов в газе газоконденсатных месторождений колеблется в широком диапазоне. Количество выделяемого из газа стабильного конденсата при давлении максимальной конденсации (P - 5 МПа) и - 5 0С (точки росы при подготовке к транспортированию в умеренной и жаркой климатических зон) изменяется от 10 до 700 см³/м³. Конденсаты в основном малосернистые (0,01 - 0,58 % масс.). По фракционному составу конденсаты весьма разнообразны. Температуры выкипания меняются в широких пределах: начало кипения от 25 до 103 0С, конец кипения от 185 до 360 0С и выше. Поэтому газовые конденсаты можно разделить на три основные группы:

- 1) светлые конденсаты, состоящие в основном из фракций бензина и дизельного топлива;
- 2) тяжелые конденсаты, в которых содержится более 20% фракций, выкипающих при температуре свыше 3200С;
- 3) конденсаты, в которых содержатся сероорганические соединения и растворен сероводород.

Газовые конденсаты третьей группы перед транспортировкой подвергают стабилизации, где за счет ректификации отгоняется сероводород, который в последующем используется как сырье для получения серы.

По групповому составу конденсаты различных месторождений могут значительно отличаться. Так, газовые конденсаты Краснодарского и Восточно-Украинского месторождений состоят в основном из ароматических и нафтеновых углеводородов - ценного сырья для производства ароматических углеводородов - бензола, толуола, ксилолов.

Газоконденсаты с высоким содержанием парафинов целесообразно направлять на пиролиз, в результате чего получают сырье для получения бутадиена, изопрена.

При переработке газа вводятся понятия:

- сухой газ - газ, состоящий из метана и этана
- жирный газ - газ, содержащий помимо алканов C1-C4 значительное количество (50 г/м³) паров пентана и высших углеводородов. Углеводороды, входящие в состав природных газов, условно можно подразделить на три группы.

В I группу входят метан и этан, представляющие собой в нормальных условиях сухой газ, содержание их составляет от 30-98 %.

Во II группу входят пропан, i-бутан и n-бутан. Эти углеводороды в чистом виде при нормальных условиях представляют собой газ, но при повышенном давлении переходят в жидкое состояние. Эта группа углеводородов получила название сжиженные газы.

В III группу входят i-пентан, n-пентан, гексан и высокомолекулярные углеводороды. При нормальных условиях они - жидкости и входят в состав бензинов.

Сущность газопереработки состоит в удалении из исходного газа кислых компонентов и влаги, а затем в извлечении из этого же газа углеводородов II и III групп.

2.1 Очистка газов от примесей

Очистка газов. Нефтезаводские газы, полученные при переработке сернистых нефтей, всегда содержат сероводород и некоторые другие сернистые соединения. Особенно много сероводорода в газах установок, перерабатывающих тяжелое сырье: мазут, вакуумные дистилляты, гудрон.

Сероводород ухудшает работу катализаторов тех каталитических процессов, которые используют в качестве сырья сжиженные газы, его присутствие совершенно недопустимо в бытовом сжиженном газе. Наличие активных сернистых соединений вредно влияет на оборудование газоперерабатывающих установок, вызывает активную коррозию аппаратов и трубопроводов.

Поэтому углеводородные газы, содержащие сероводород и такие активные сернистые соединения, как низшие меркаптаны, перед подачей на ГФУ подвергают очистке. В некоторых случаях газы нефтепереработки очищают также от окиси и двуокиси углерода.

При очистке газа от сероводорода чаще всего используется процесс абсорбции.

Абсорбентами для избирательного извлечения сероводорода из газов служат растворы трикалийфосфата, фенолята натрия, этаноламинов.

Наиболее распространена на НПЗ очистка при помощи раствора моноэтаноламина (МЭА).

Сырой газ, поступающий на транспортировку, содержит механические примеси - песок, пыль, а после транспортировки и продукты коррозии газопроводов. Если их предварительно не удалить, они, попадая в компрессоры, вызывают усиленный износ поршней, цилиндров, поршневых колец, клапанов и других деталей, а на отбензинивающих установках забивают прорези колпачков на тарелках, загрязняют теплообменники, холодильники и другую аппаратуру.

Кроме механических примесей вместе с газом поступает капельная влага, капельки компрессорного масла, а если это попутный газ - то капельки нефти. Их также надо удалить перед процессом отбензинивания, чтобы предотвратить загрязнение абсорбентов, адсорбентов, а также выпускаемой жидкой продукции.

На заводы, перерабатывающие жирный газ, вместе с газом поступает выпавший конденсат газового бензина. Перед подачей в компрессоры газ должен быть отделен от этого конденсата. Капли бензина, увлекаемые потоком газа, разжижают и

смывают смазку компрессорных цилиндров, а при попадании в цилиндры большого количества бензина возможны гидравлические удары и серьезные повреждения. Для очистки газа от механических примесей, а также капельной влаги, нефти и бензинового конденсата устанавливают сепараторы различных конструкций. За счет уменьшения скорости движения газа, изменения направления потока или возникновения центробежной силы (тангенциальный ввод) газ освобождается от механических примесей, капель воды, масла и конденсата.

Нефтяные и природные газы некоторых месторождений содержат сероводород (H_2S) и диоксид углерода (CO_2). В зависимости от содержания сероводорода газы подразделяются на слабосернистые, сернистые, высокосернистые.

К слабосернистым относятся газы, в которых содержание сероводорода не превышает 20 мг/м³, а меркаптановой серы не более 36 мг/м³. Такие газы не подвергают очистке от сернистых соединений перед подачей их в магистральные газопроводы или потребителям на месте добычи.

К сернистым относят газы, в которых содержание сероводорода не превышает 0,5% по объему. Такие газы подлежат обязательной очистке. Как правило, в таких газах содержится значительное количество диоксида углерода (CO_2), который извлекается вместе с сероводородом.

К высокосернистым относятся газы, содержащие выше 0,5 об. % сероводорода. В отдельных случаях содержание этого компонента составляет 20 % по объему и выше. Эти газы подлежат обязательной очистке от серосодержащих компонентов. Целью очистки газа чаще всего является удаление сернистых соединений, представленных в нефтяных газах в основном сероводородом. Присутствие сероводорода в газе недопустимо в виду:

- 1) корродирующих и токсичных свойств сероводорода;
- 2) отравляющего действия сероводорода на большинство катализаторов;
- 3) ухудшения качества продукции;
- 4) загрязнения атмосферы;
- 5) присутствия сероводорода в бытовом сжиженном газе.

Именно поэтому очистку газа от серосодержащих компонентов необходимо проводить на самой ранней стадии его переработки.

Техническими условиями на углеводородное сырье для нефтехимического производства содержание сернистых соединений, в том числе сероводорода, также строго ограничивается, оно должно быть в пределах от 0,002 до 0,005 мас. %.

Корродирующими свойствами, особенно в присутствии влаги, обладает и двуокись углерода. Поэтому газы, содержащие кислые компоненты, перед подачей потребителю подвергают очистке: из них выделяют сероводород и двуокись углерода. Из серосодержащего газа можно получить элементарную серу. При этом исключается загрязнение атмосферы вредными веществами, такими, как сернистый ангидрид (SO_2) и др.

Способы выделения кислых компонентов подразделяют на две группы:

- сухие - с применением очистной массы в твердом виде;
- мокрые - с применением жидких растворов.

При сухих способах используют твердые поглотители (адсорбенты) - оксид цинка, шлам алюминиевого производства, губчатое железо (оксид железа), активированный уголь; в настоящее время все чаще используют для очистки цеолиты, с помощью которых одновременно осушают и очищают газы от сероводорода, уголекислоты и воды.

Твердые поглотители, кроме цеолитов, применяют для очистки относительно небольших количеств газа и при низком давлении. Все твердые поглотители используют для очистки газов с низким содержанием сероводорода.

Мокрые способы применяют для очистки больших количеств газа со значительным содержанием в нем сероводорода (сернистых соединений) и уголекислоты и при высоком давлении. Мокрые способы выделения кислых компонентов подразделяются на несколько видов:

- процессы, в которых происходит химическое взаимодействие H_2S и CO_2 с активной частью абсорбента;
- процессы, в которых поглощение H_2S и CO_2 осуществляется за счет физического растворения;
- процессы, в которых применяют абсорбенты смешанного типа; поглощение H_2S и CO_2 происходит одновременно за счет физической абсорбции (растворение) и химической реакции (хемосорбции).

Процессы хемосорбции, основанные на химическом взаимодействии H_2S и CO_2 с активной частью сорбента, наиболее распространенные. К ним относятся процессы на основе алканоламинов: моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА), триэтаноламина (ТЭА), дигликольамина (ДГА) и горячего раствора карбоната калия (поташа).

Моноэтаноламиновый процесс очистки наиболее старый и распространенный, его преимущества - высокая активность (высокая поглотительная способность), низкая стоимость, доступность (выпускается в России), легкость регенерации, низкая растворимость углеводородов, небольшие капитальные вложения.

Недостатки - повышенный расход тепловой энергии на регенерацию абсорбента, неустойчивость к CO_2 , CS_2 и O_2 , под воздействием которых МЭА вступает в необратимые реакции, более высокая упругость паров, чем у ДЭА, а отсюда и повышенный расход; МЭА - коррозионно-активное вещество.

Диэтаноламиновый процесс - второй по распространенности. Его преимущества по сравнению с МЭА - устойчивость к CO_2 , CS_2 и O_2 , меньшая упругость паров и, вследствие этого, низкие потери при испарении. Недостатки (по сравнению с МЭА) - меньшая химическая активность, меньшая поглотительная способность, неэффективность при удалении меркаптанов. Концентрация ДЭА в применяемых растворах колеблется в пределах от 20 до 30 мас. %.

ДГА применяют в процессе под названием экономин (фирма Флуор, США). В качестве абсорбента используют 65-70 %-ный раствор ДГА, причем на некоторых установках поглотительная способность раствора достигает 37-52 м³ по H_2S на 1 м³ раствора. Преимущества процесса: низкие (по сравнению с МЭА) капиталовложения и расход пара на регенерацию, а также низкая температура застывания (важно для северных

районов), ДГА не подвергается необратимому отравлению COS и CS_2 .

Недостаток - высокая стоимость абсорбента. ДГА рекомендуется для очистки газов, содержащих не менее 1,5-2 мас. % кислых компонентов; применение процесса позволяет получать очищенный газ с концентрацией 5,7 мг/м³ H_2S и 0,01 об. % CO_2 . Процесс очистки с применением горячего карбоната калия (поташа) осуществляется 25-35 %-ным раствором K_2CO_3 ; аналогичен процессам с применением аминов, но проводят его в абсорбере при более высокой температуре (93-125 °C).

Преимущества поташного способа очистки: высокая поглотительная способность CO_2 , низкие эксплуатационные расходы и стоимость абсорбента. Недостатки - неэффективность процесса поглощения H_2S из газа, в котором содержание CO_2 относительно невелико или же он отсутствует; это объясняется тем, что выделяющаяся при регенерации углекислота содействует отдувки H_2S . Не достигается очистка газа до показателей, требуемых техническими условиями; для доведения концентрации H_2S в очищенном газе до нормы применяют доочистку МЭА. Поташный способ нельзя применять при давлении обрабатываемого газа меньше, чем 2,1 МПа, и при низком парциальном давлении кислых газов.

Процессы, основанные на физическом растворении кислых компонентов, используют главным образом для очистки газов, содержащих большие количества сероводорода и углекислого газа и находящихся под высоким давлением.

Такие процессы характеризуются малыми кратностями циркуляции и поэтому относительно низкими капитальными удельными вложениями и энергетическими затратами; экономичность процессов повышается с увеличением содержания кислых компонентов в очищаемом газе, так как поглотительная способность растворителей прямо пропорциональна парциальному давлению кислых компонентов.

Основная часть поглощенных кислых газов при десорбции выделяется из газа без затрат теплоты за счет снижения давления над растворами. Абсорбенты физической абсорбции удаляют из газа COS , CS_2 , меркаптаны, не подвергаясь разложению. Относительно небольшое содержание воды в растворе сорбента и невысокая температура процесса обеспечивают незначительную коррозию и позволяют использовать оборудование, выполненной из углеродистой стали.

Недостатки процессов этого вида - высокая стоимость абсорбента, трудность достижения глубокой очистки газов и, кроме того, склонность абсорбентов к извлечению тяжелых углеводородов, особенно ароматики, что осложняет получение элементарной серы. При снижении давления очищаемого газа эффективность очистки резко уменьшается.

К процессам физической абсорбции относятся такие, как процесс «Селексол» - применяемые абсорбенты смесь полиэтиленгликолей с диметиловым эфиром (ДМПЭГ). Этот процесс используют для газов, содержащих много CO_2 и немного H_2S . Растворимость H_2S в ДМПЭГ в 7 - 10 раз выше, чем растворимость CO_2 , что дает возможность селективного извлечения.

В процессе «Флуор сольвент» используют в качестве абсорбента пропиленкарбонат. Область использования аналогична процессу «Селексол».

В процессе «Пурисол» используют абсорбент п-метил-2-кетопиридин,

предназначенный для грубой очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов.

В процессе «Сульфинол» сорбент комбинированный и состоит из растворителя - сульфолана, химического поглотителя - диизопропаноламина и воды. Основная масса кислых компонентов, содержащихся в очищенном газе, растворяется в сульфолане, а при взаимодействии кислых остаточных компонентов с диизопропаноламином концентрация их снижается до требуемого уровня. Если тяжелые газовые компоненты получаются с технологической установки в жидком виде (под давлением), то их можно подвергнуть простой щелочной промывке для удаления сернистых и кислых соединений.

Все природные и нефтяные газы, добываемые из недр Земли, насыщены водяными парами, так как содержащие газ или нефть горные породы снизу подстилает пластовая вода.

Содержание водяных паров в газе зависит от температуры и давления. При заданных значениях температуры и давления количество водяных паров в единице объема газа не может быть больше предельной (максимальной) величины. Если снизить температуру газа, содержащего максимальное количество водяных паров, то часть их конденсируется. Температура, при которой происходит конденсация водяных паров, содержащихся в газе или воздухе, называется точкой росы. Таким образом, точка росы соответствует максимальному содержанию водяных паров в газе при данном давлении.

Различают абсолютную и относительную влажность газа. Абсолютная влажность (влагодержание) газа - это масса водяных паров, находящихся в единице объема (г/м³) или единице массы (г/кг).

Относительная влажность - это отношение массы водяного пара, фактически находящегося в газовой смеси, к массе насыщенного водяного пара, который мог бы находиться в данном объеме газа при тех же температуре и давлении.

Относительную влажность измеряют в процентах или долях единицы.

Если газ, насыщенный при данных условиях водяными парами, охладить или изотермически сжать, то из него будет выделяться вода. При определенных сочетаниях температур и давлений выделившаяся вода, контактируя с газом, способна образовывать гидраты - белые кристаллические вещества, похожие, в зависимости от условий образования, на лед или спрессованный снег. Плотность их колеблется в пределах 880-900 кг/м³. Основной каркас (решетка) гидрата состоит из молекул воды, а межмолекулярные промежутки в форме клеток, каналов, слоев заняты молекулами углеводородных газов.

При определенных условиях молекулы углеводородов не могут покинуть полость в кристаллической решетке молекул воды. Гидраты компонентов природных газов имеют формулы: $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_2\text{H}_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{H}_8 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; $i\text{-C}_4\text{H}_{10} \cdot 17\text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{S} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{N}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти формулы гидратов газов соответствуют идеальным условиям, т. е. таким условиям, при которых все большие и малые полости гидратной решетки заполнены на 100%. В гидратах углеводородных газов обычно большие полости кристаллической водной решетки заполнены жидким пропаном и

изобутаном, а малые полости - метаном, этаном, азотом, сероводородом, двуокисью углерода.

Гидраты природных газов - типичные смешанные гидраты, в которых гидратообразователями являются не отдельные углеводороды, а смесь газов. Присутствие H_2S или N_2 в смеси природных и нефтяных газов значительно повышает температуру гидратообразования. В то же время наличие в газе H_2S и CO_2 понижает равновесное давление гидратообразования, причем влияние H_2S значительно сильнее, чем CO_2 . Условия образования смешанных гидратов не совпадают с условиями гидратообразования отдельных компонентов и зависят от состава газа.

Образование гидратов увеличивается с повышением давления и снижением температуры газа. Гидраты могут образовываться на всем пути движения газа от забоя скважины до пункта сбора газа, причем самая неприятная особенность гидратов заключается в том, что они способны образовываться при температурах значительно выше нуля (до $+22\text{ }^{\circ}C$).

Образование гидратов в трубопроводах или аппаратах, по которым движется влажный газ, возможно лишь при определенном сочетании температур и давлений и наличии свободной воды. Гидраты растут подобно кристаллам и образуют пробки в трубопроводах, в прорезях тарелок и вентилях, если кристаллики гидрата не уносятся с газом.

Гидраты более тяжелых углеводородов, чем метан, образуются при значительно более низких давлениях. Чем больше молекулярная масса углеводорода, тем ниже критическая температура существования гидрата, и чем больше плотность газа, тем при более низких давлениях (при одной и той же температуре) он образует гидрат. Подогрев газа предотвращает образование гидратов, но он может быть эффективен только в пределах промысла, так как газ при течении по газопроводам быстро охлаждается. Введение в газосборную систему ПАВ, образующих на кристаллах гидратов пленки, предотвращает прилипание (адгезию) их к стенкам труб. Кристаллогидраты с ПАВ на поверхности не коалесцируют и легко могут транспортироваться потоком газа, не отлагаясь на стенках труб. Однако самым эффективным методом для предупреждения и ликвидации уже образовавшихся гидратов является подача в газопроводы различных ингибиторов гидратообразования - спиртов и гликолей.

Наиболее распространенным ингибитором гидратообразования является метанол. Метанол, введенный в поток газа в распыленном состоянии, поглощает водяные пары и переводит их в спиртово-водный раствор, при этом понижается точка росы газа, что создает условия для разложения гидрата или предупреждает его образование. Спиртово-водный раствор имеет низкую температуру замерзания. Увлекаемый потоком газа жидкий раствор собирается в специальных отстойниках (дриппах) и оттуда выдувается в атмосферу, т. е. безвозвратно теряется.

2.2 Очистка и осушка газа короткоцикловой безнагревной адсорбцией
газообразный топливо адсорбция примесь

Осушка газа. Осушка необходима в тех случаях, когда газ направляется для

каталитической переработки с использованием чувствительного к воде катализатора или когда фракционирование и дальнейшая переработка газа проводятся при низких температурах. Если неосушенный газ охлаждать до температур ниже 0°C, это может привести к забиванию льдом аппаратуры и трубопроводов.

При осушке газа применяют твердые и жидкие поглотители воды, которые должны отвечать следующим требованиям: высокая влагоемкость, хорошая регенерируемость, большой срок службы, невысокая стоимость и простота получения. Наилучшим сочетанием этих качеств из числа твердых поглотителей обладают активированная окись алюминия, силикагель, синтетические цеолиты (молекулярные сита), а из жидких -- ди- и триэтиленгликоли.

Жидкостная осушка на НПЗ проводится, как правило, диэтиленгликолем (ДЭГ). Некоторые жидкости и твердые вещества при контакте с многокомпонентной газовой средой способны избирательно извлекать из нее отдельные ингредиенты и поглощать (сорбировать) их.

Абсорбция - поглощение газов или паров из газовых или парогазовых смесей жидкими поглотителями, называемыми абсорбентами. Возможность осуществления процесса абсорбции основывается на растворимости газов в жидкостях. Процесс абсорбции является избирательным и обратимым, что дает возможность применять его не только с целью получения растворов газов в жидкостях, но также и для разделения газовых или паровых смесей. В последнем случае после избирательной абсорбции одного или нескольких компонентов из газовой или паровой смеси проводят десорбцию - выделение этих компонентов из жидкости и таким образом осуществляют разделение. Регенерированный абсорбент вновь возвращается на абсорбцию (круговой процесс).

Поглощение газа может происходить либо за счет его растворения в абсорбенте, либо в результате его химического взаимодействия с абсорбентом. В первом случае процесс называют физической абсорбцией, а во втором случае - хемосорбцией. Возможно также сочетание обоих механизмов процесса. Абсорбируемые компоненты газовой смеси называют абсорбтивом, а не абсорбируемые - инертном. Абсорбентами служат индивидуальные жидкости или растворы активного компонента в жидком растворителе. Во всех случаях к абсорбентам предъявляют ряд требований, среди которых наиболее существенными являются: высокая абсорбционная способность, селективность, низкое давление пара, химическая инертность по отношению к распространенным конструкционным материалам (при физической абсорбции, также к компонентам газовой смеси), нетоксичность, огне- и взрывобезопасность, доступность и не высокая стоимость. При проведении абсорбции в качестве абсорбентов применяют воду, органические растворители, не вступающие в реакцию с извлекаемым газом, и водные растворы этих веществ. При хемосорбции в качестве абсорбента используют водные растворы солей, органические вещества и водные суспензии различных веществ. Если растворимость газов при 0°C и парциальном давлении 101,3 кПа составляет сотни грамм на 1 кг абсорбента, то такие пары называют хорошо растворимыми. Для удаления из

технических выбросов таких газов, как NH₃, HCl и HF, целесообразно применять в качестве абсорбента воду. Нецелесообразно использовать воду для очистки выбросов с нерастворимыми в ней органическими примесями. Подобные загрязнители как правило хорошо поглощаются органическими жидкостями, среди которых могут использоваться как абсорбенты высококипящие вещества, такие как этаноламин и тяжелые предельные углеводороды (минеральные масла). Способ и устройство, основанные на короткоцикловой безнагревной адсорбции, относятся к газовой промышленности. В устройство введена вихревая трубка, обеспечивающая образование двух потоков продувочного газа - холодного и горячего, используемых в процессе регенерации. Адсорберы, отработавшие в режиме адсорбции, переключают на режим регенерации. Часть очищенного и осушенного газа из коллектора через ресивер направляют в вихревую трубку. Продувочный газ перед поступлением в вихревую трубку проходит теплообменник, установленный одновременно и на коллекторе сброса продувочного газа. В теплообменнике газ подогревается продуктами очистки, а затем после вихревой трубки горячий поток поступает на продувку в адсорбер, в котором к этому времени снижают давление. После продувки горячим потоком снижают давление ниже продувочного и откачивают продукты очистки с помощью эжектора. Эжектор установлен после ресивера. Затем повышают давление до продувочного значения и продувают адсорбер холодным потоком. По окончании регенерации давление в адсорбере повышают для следующего цикла очистки и осушки. Такое выполнение повышает надежность осушки газа и производительность установки.