

Газохимия

Лекция № 5.2

Абсорбционно-газофракционирующая установка

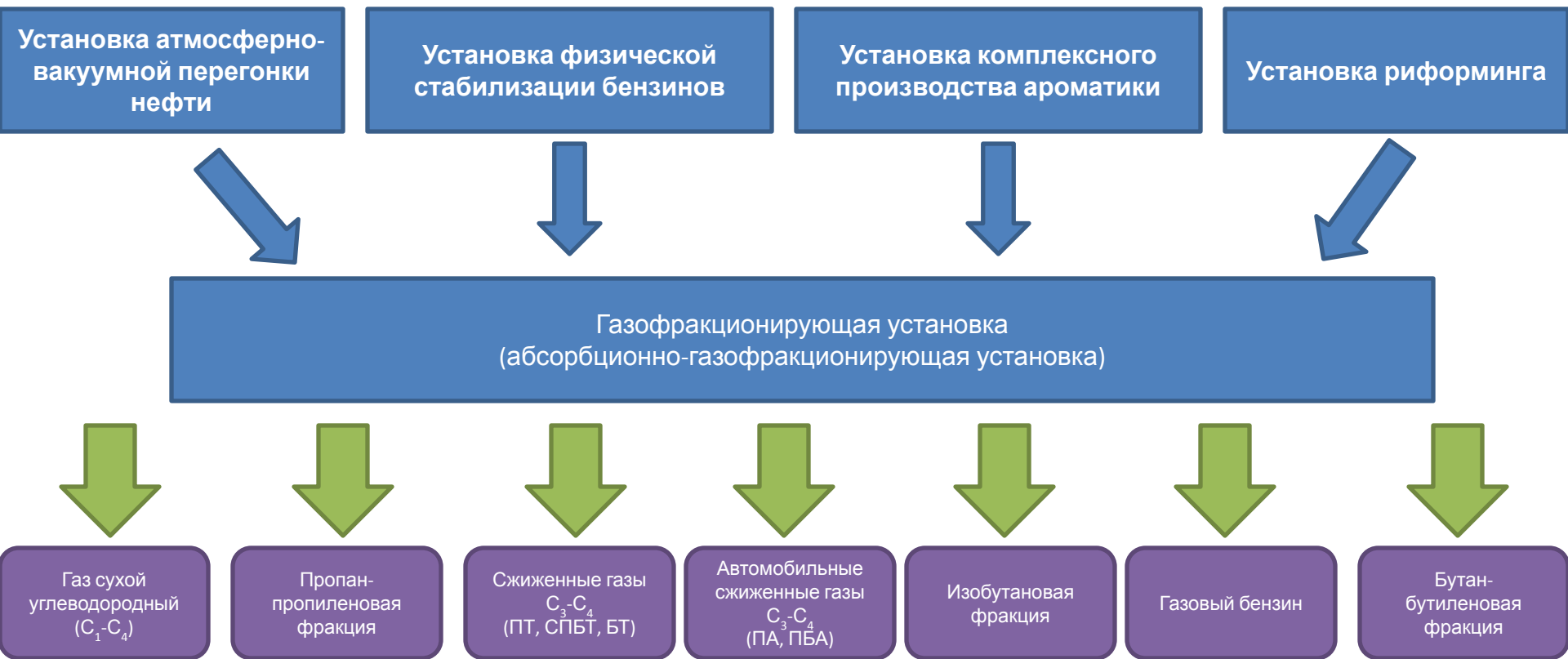
Лектор – к.т.н., доцент кафедры ХТТ Юрьев Е.М.

Основные понятия

Основное назначение процессов **газофракционирования**: разделение газовых смесей, содержащих УВ C_1 - C_{4+} на фракции, близкие по составу, и/или индивидуальные вещества.

Газофракционирующая установка (ГФУ) включает в себя установку разделения газообразной смеси, **абсорбционно-газофракционирующая установка (АГФУ)** также включает установку очистки от S-соединений.

Сырье – газовые продукты установок первичной и вторичной переработки нефти (т.н. «рефлюксы»).



Газпромнефть-ОНПЗ

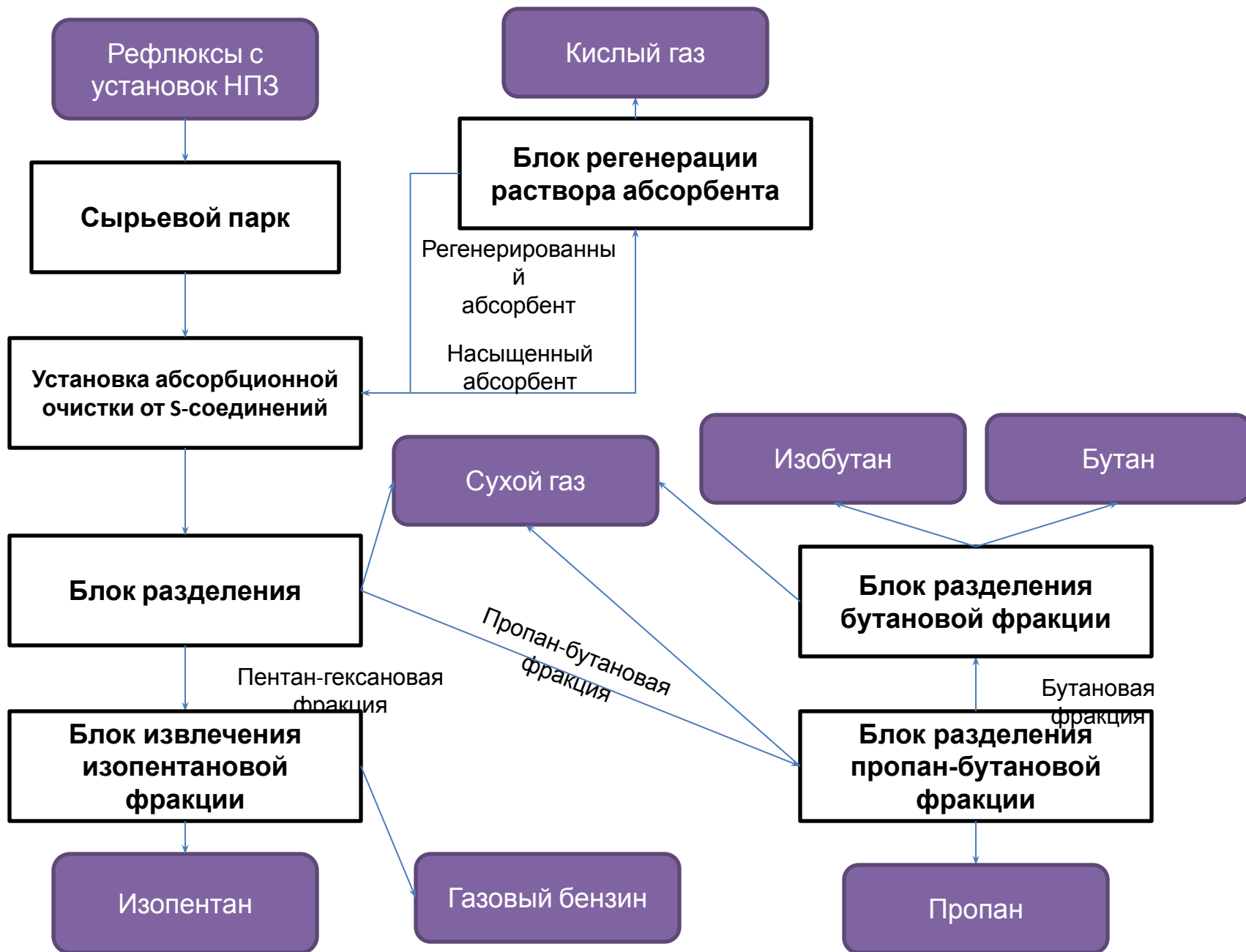
Абсорбционно-газофракционирующая установка (АГФУ) с блоком очистки углеводородных газов предназначена для:

- очистки сухого углеводородного газа установок предприятия от сернистых соединений;
- переработки рефлюксов - головок стабилизации, с целью очистки их от сернистых соединений и разделения на отдельные фракции.

Установка выполнена в один технологический поток и состоит из следующих технологических блоков:

- блок очистки сырья;
- блок регенерации водного раствора моноэтаноламина;
- блок ректификации.

Блок-схема АГФУ (ГФУ)

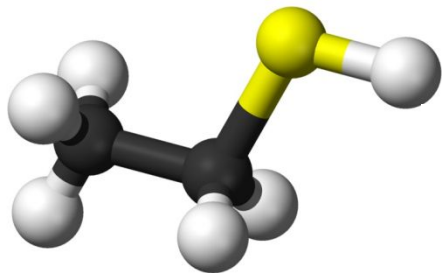


Газпромнефть-ОНПЗ

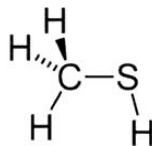
- 1) Очистка **сухого газа** от сернистых соединений производится путем **абсорбции** их водным раствором **моноэтаноламина (МЭА)** с последующей **термической регенерацией** насыщенного сероводородом водного раствора **МЭА**.
- 2) Очистка **рефлюксов** от сернистых соединений производится путем абсорбции (+**экстракции**) их водным раствором **МЭА** с последующей **экстракцией** водным раствором **едкого натра** (щелочи).
- 3) Разделение рефлюкса на отдельные фракции производится при помощи процесса ректификации.

Проектная производительность установки по сырью **160 тысяч тонн в год**.

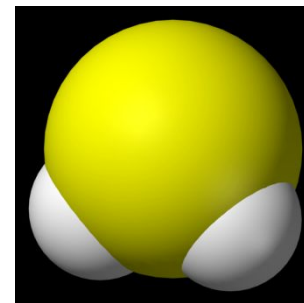
Основные понятия



Этилмеркаптан
(этантиол)



Метилмеркаптан
(метантиол)



Сероводород

Тиолы или меркаптаны — сернистые аналоги спиртов общей формулы RSH , где R — углеводородный радикал, в терминологии IUPAC название «*меркаптаны*» признано устаревшим и не рекомендуется к использованию.

Меркаптаны — жидкости с отвратительным запахом, причём их запах чувствуется в чрезвычайно низких концентрациях — 10^{-7} – 10^{-8} моль/л – они являются одорантами для

Сероводород - бесцветный газ с запахом тухлых яиц и сладковатым вкусом. Ядовит. При больших концентрациях разъедает многие металлы.



за.



Свойства сернистых соединений

Тиол	Температура кипения R-SH, °C
H ₂ S	- 61
CH ₃ SH	6
C ₂ H ₅ SH	37

Сернистые соединения присутствуют в нефтяных газах как на стадии добычи из скважины, так и образуются в ходе переработки.

Выдержка из ГОСТ 20448-90 «Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления»

Наименование показателя	Норма для марки		
	ПТ	СПБТ	БТ
...	...	...	...
4. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,013	0,013	0,013
в том числе сероводорода, не более	0,003	0,003	0,003
...	...	...	...

Почему нужно удалять сернистые соединения?

**Меркаптаны и сероводород – яды,
обладают отвратительными
запахами**



**Меркаптаны и сероводород,
особенно, во влажной среде
образуют коррозионно-опасные
среды**



**Меркаптаны являются ядами для
катализаторов нефтепереработки**



**Меркаптаны и сероводород можно
утилизировать с целью получения
элементарной серы**



Основные способы удаления сернистых газов

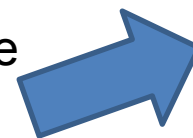
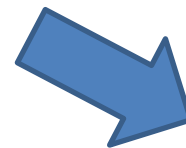
- хемосорбционные процессы, основанные на химическом взаимодействии сернистых соединений с активной частью абсорбента;

- процессы физической абсорбции, в которых извлечение кислых компонентов происходит за счет их растворимости в органических поглотителях;

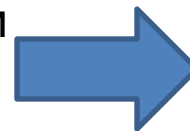
- окислительные процессы, основанные на необратимом превращении поглощенного сероводорода в серу;

- адсорбционные процессы, основанные на извлечении компонентов газа твердыми поглотителями — адсорбентами;

- комбинированные процессы, использующие одновременно химические и физические поглотители.



Наиболее распространены



Эффективны при малых содержаниях S в газе, однако очищают очень глубоко

Перечень основных мировых процессов сероочистки

Данные 2009 г.

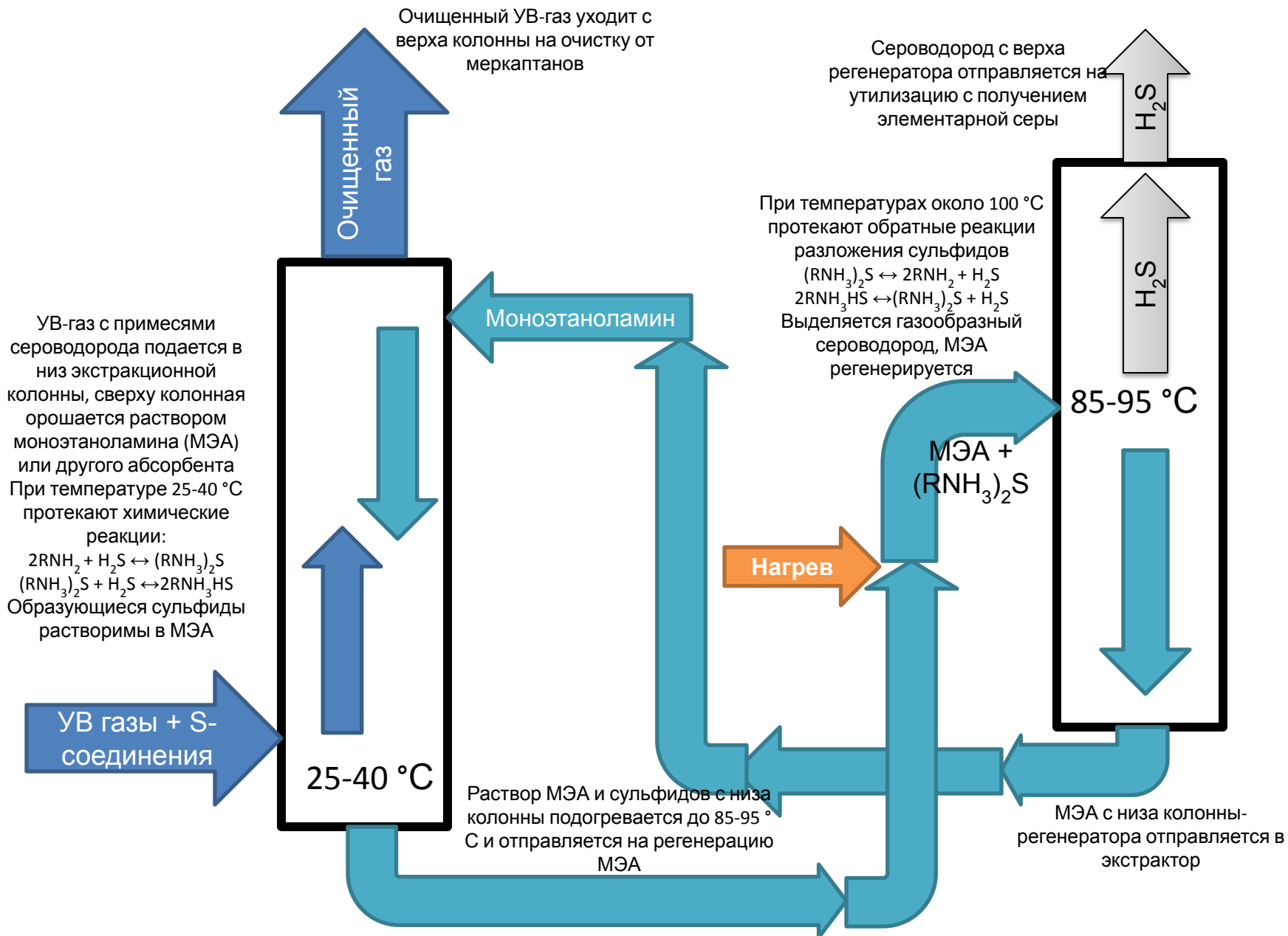
Процесс	Абсорбент	Число установок
1. Процессы с химическими абсорбентами		
Аминовые, в том числе:	алкаколамин + вода	более 1000
Амин-гард	диэтаноламин (моноэтаноламин) + вода	375
Адип	диизопропаноламин (метил-диэтаноламин) + вода	370
Экономин	дигликольамин + вода	30
Бенфилд	карбонат калия + вода + добавки бенфилд	600
Катакарб	раствор патоша + ингибитор коррозии + катализатор	100
Сульфурекс	щелочь + вода	40
Бишофитно-содовая	щелочь + вода + катализатор «Антисера»	2
Серокс-газ-1, Серокс-газ-2	водно-щелочной каталитический комплекс	
2. Процессы с физическими абсорбентами		
Ректизол	холодный метанол	70
Пуризол	N-метилпирролидон	5
Флюор	пропиленкарбонат	12
Селексол	диметиловый эфир полиэтиленгликоля	50
Сепасолв-МПЕ	диалкиловый эфир полиэтиленгликоля	4
3. Процессы с физико-химическими и смешанными абсорбентами		
Сульфинол	диизопропаноламин (метил-диэтаноламин) + вода + сульфолан	180
Оптизол	амин + физический растворитель + вода	6
Флексорб	пространственно затрудненный амин+физический растворитель+вода	30
Укарсол	вторичный или третичный амин + физический растворитель + вода	6
4. Адсорбционные процессы		
ГИАП-10	адсорбент ГИАП-10	

Газпромнефть-ОНПЗ

Сырье установки АГФУ

№ п/п	Наименование сырья, материалов, реагентов, катализаторов, полуфабрикатов, готовой продукции	Показатели качества, подлежащие проверке	Норма по нормативному документу	Область применения готовой продукции
1.	Газ сухой углеводородный	1. Массовая доля углеводородов фракции C ₅ и выше, %, не более 2. Содержание сероводорода, % об., не более	5,0 не нормируется	Поступает для очистки от сернистых соединений
2.	Рефлюксы – головка стабилизации	1. Углеводородный состав: массовая доля углеводородов - фракции C ₂ , %, не более с установки 43-103, Л-35-11/600, Л-35-11/1000, с секции 300 КПА	2,0 5,0	Поступает для очистки от сернистых соединений и разделения на отдельные фракции
		- фракции C ₅ и выше, %, не более с установки 43-103 с установки АВТ-10	15,0 50,0	
		- фракции C ₆ , %, не более с секции 300 КПА	5,0	
3.	Газовый конденсат факела	-	-	Поступает для очистки от сернистых соединений и разделения на отдельные фракции
4.	Бензин-отгон установки Л-24	-	-	Поступает для очистки от сернистых соединений

Принцип хемосорбционной технологии очистки от H_2S



Принцип хемосорбционной технологии очистки от H_2S

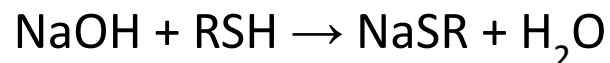
При поглощении моноэтаноламином сероводорода и двуокиси углерода образуются карбонаты, бикарбонаты, сульфиды, бисульфиды по следующим реакциям:

1. $2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow (\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3$
2. $(\text{RNH}_3)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{RNH}_3\text{HCO}_3$
3. $2\text{RNH}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow (\text{RNH}_2)_2\text{S}$
4. $(\text{RNH}_3)_2\text{S} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow 2\text{RNH}_3\text{HS}$

25-40 °C - реакция поглощения сероводорода и двуокиси углерода идёт интенсивно;

>105°C - равновесие смещается в сторону выделения сероводорода и двуокиси углерода (регенерация МЭА);

Очистка сырьевого рефлюкса от сероорганических соединений (меркаптанов) на установке производится водным раствором едкого натра по следующей реакции:



Принципы технологии очистки от H_2S

- Оптимальной концентрацией является 10-15 % раствор МЭА, снижение или повышение концентрации приводит к увеличению коррозии оборудования.
- Рекомендуемая степень насыщения раствора МЭА по сероводороду порядка 0,35-0,4 моль/моль.
- При использовании диэтаноламина (ДЭА) вместо МЭА кроме сероводорода также поглощаются и меркаптаны!
- Однако, МЭА по сравнению с ДЭА обладает более высокой поглотительной способностью (глубже очищает от сероводорода, требует меньшего расхода в колонну экстракции).

Принцип хемосорбционной технологии очистки от меркаптанов



Принцип технологии очистки от меркаптанов

Примеры катализаторов (на основе фталоцианина кобальта):

- **Жидкий – типа «ИВКАЗ»**



- **Твердый – типа КСМ (в виде ячеистых насадочных элементов размером 0,3х0,3х0,047 м, уложенных в виде куба (блока) размером 0,30х0,30х0,30 м, перевязанного полипропиленовым жгутом)**



Характеристика серосодержания в продуктах (согласно требованиям технологического регламента установки)

Газ сухой углеводородный	2. Содержание сероводорода, % об., не более	0,005		
Фракция пропан-пропиленовая.	2. Массовая доля сероводорода, %, не более	Марка А 0,002	Марка Б 0,002	Марка В 0,02
Фракция бутан-бутиленовая	2. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более 3. Содержание свободной воды и щелочи	Марка А 0,015		Марка Б 0,02
Фракции бензиновые вторичных процессов - компоненты товарных бензинов. (бензин газовый)	4. Массовая доля серы, %, не более	не нормируется, но определение обязательно		

Газофракционирование

Фракционирование осуществляется процессом ректификации.

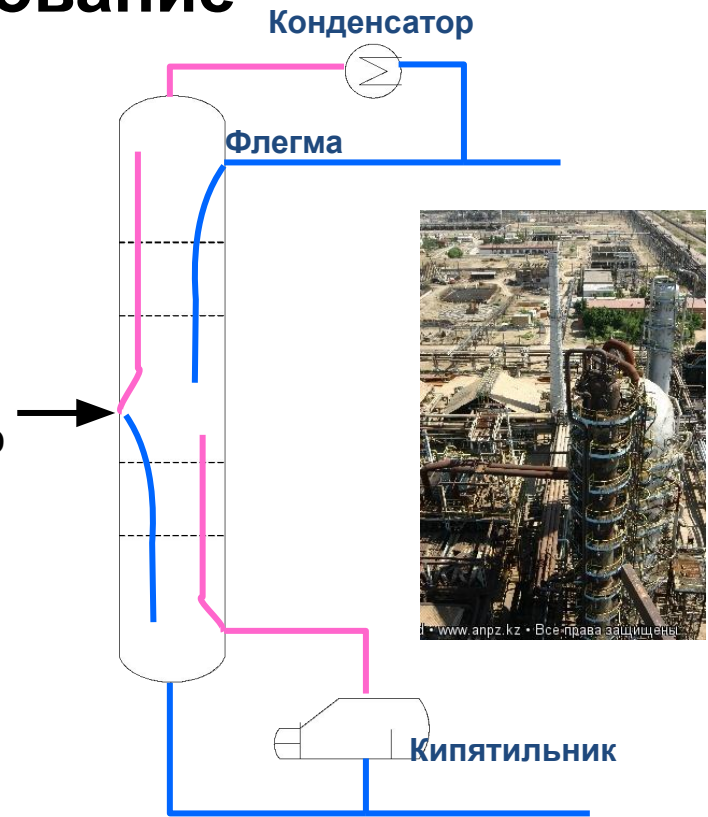
Ректификацией называется разделения жидкостей, различающихся по температурам кипения, за счет противоточного многократного контактирования паров и жидкости.

Контактирование осуществляется в ректификационных колоннах, снабженных тарелками, для создания тесного контакта между парами, поднимающимися вверх по колонне и жидкостью, стекающей вниз.

Температура низа ректификационных колонн поддерживается в пределах, обеспечивающих полноту испарения легкого компонента.

Температура верха колонн поддерживается в пределах, обеспечивающих необходимые отборы и качество легкого компонента.

При этом давление в колоннах должно быть таким, чтобы обеспечивалась полная конденсация паров. Для образования жидкой фазы в зоне верхних ректификационных тарелок и поддержания необходимой температуры наверх колонн подается острое орошение.



Контактные устройства



Стабилизация газового бензина

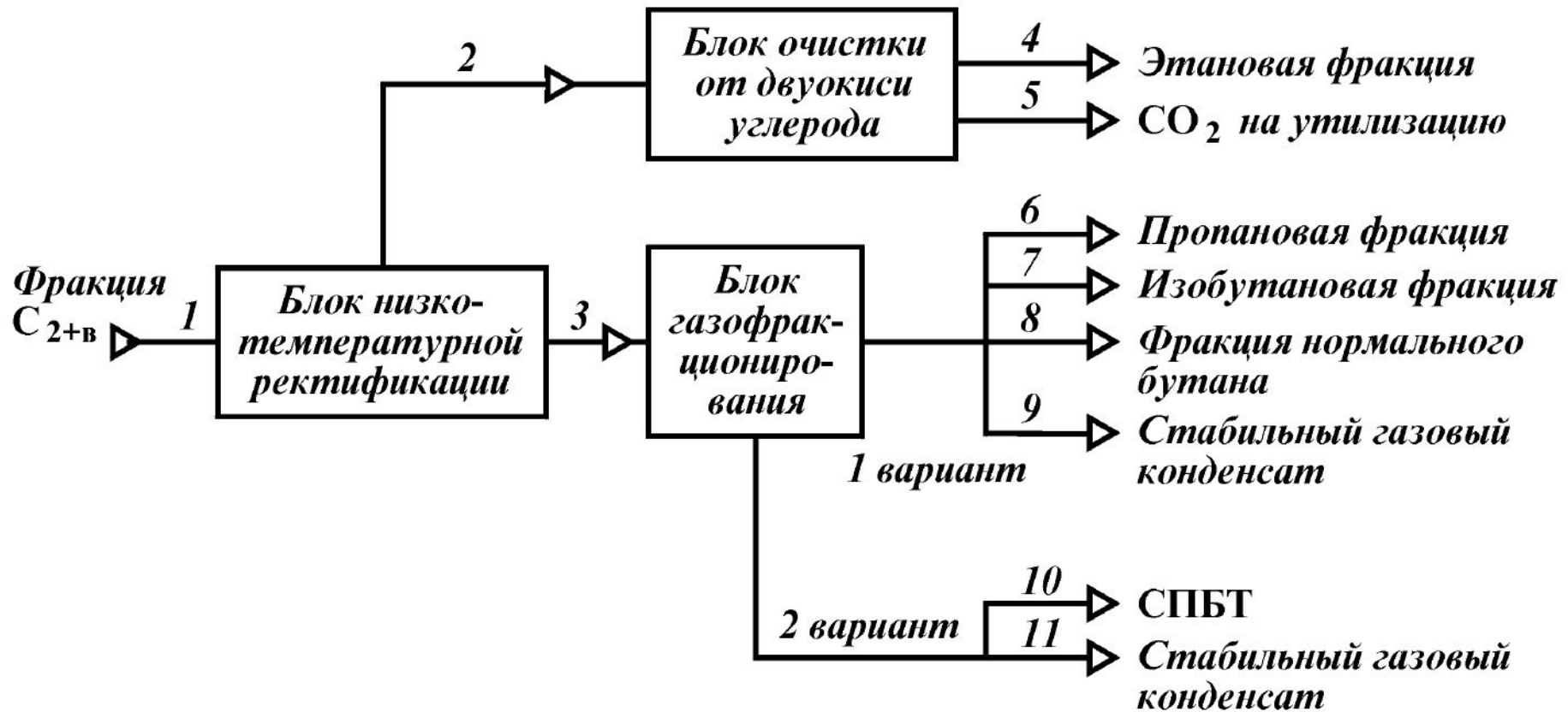


Рис. 3.51. Блок-схема установки фракционирования деметанизованного конденсата

Стабилизация газового бензина

ГФУ:

- одноколонные (стабилизационные) – как правило, предназначены для стабилизации газового бензина и получения топливного сжиженного газа (смесь пропана и бутана);
- Многоколонные - многоколонные ГФУ, позволяющие получать, кроме стабильного газового бензина, индивидуальные углеводороды, сырьем для ГФУ служит, как правило, деэтанализированный нестабильный газовый бензин.

Валовое производство сжиженных газов и рефлюксов на НПЗ России в 1993 г.

Валовое производство, всего, тыс. т.....	2263,5
В том числе:	
Пропановая фракция	110,0
Изобутановая фракция.....	182,9
Фракция нормального бутана	614,9
Пропан-пропиленовая фракция.....	126,0
Бутан-бутиленовая фракция.....	418,6
Пропан-бутановая фракция для быта.....	414,8
Прочие сжиженные газы	396,3
Рефлюксы.....	761,9

Стабилизация газового бензина

Особенности фракционирования в ГФУ:

- Необходимость разделения близких по температурам кипения компонентов/фракций (например, для C_4 разница $T_{\text{кип}}$ равна $\pm 6^\circ\text{C}$);
- Необходимость высокой четкости фракционирования;
- Для создания жидкостного орошения требуется:
 - Вести процесс при повышенных давлениях;
 - Использовать внешние холодильные циклы.

Схема (+температура, давление, число тарелок в колонне) ГФУ выбирается исходя из:

- состава исходной смеси;
- требуемой чистоты продуктов;
- заданного ассортимента продуктов.

ГФУ рентабельны, как правило, тогда, когда объединены с процессами переработки индивидуальных УВ (пиролиз, производство полимеров, алкилирование, синтез эфиров).

В остальных случаях рентабелен, как правило, выпуск широких фракций.

Средние мировые цены на начало 1996 г.

Продукт	\$ / gal	\$ / т
Этан	0,13	95
Пропан	0,30	140
Изобутан	0,42	160
Бутан	0,37	150
Пентан+	0,43	165

Стабилизация газового бензина

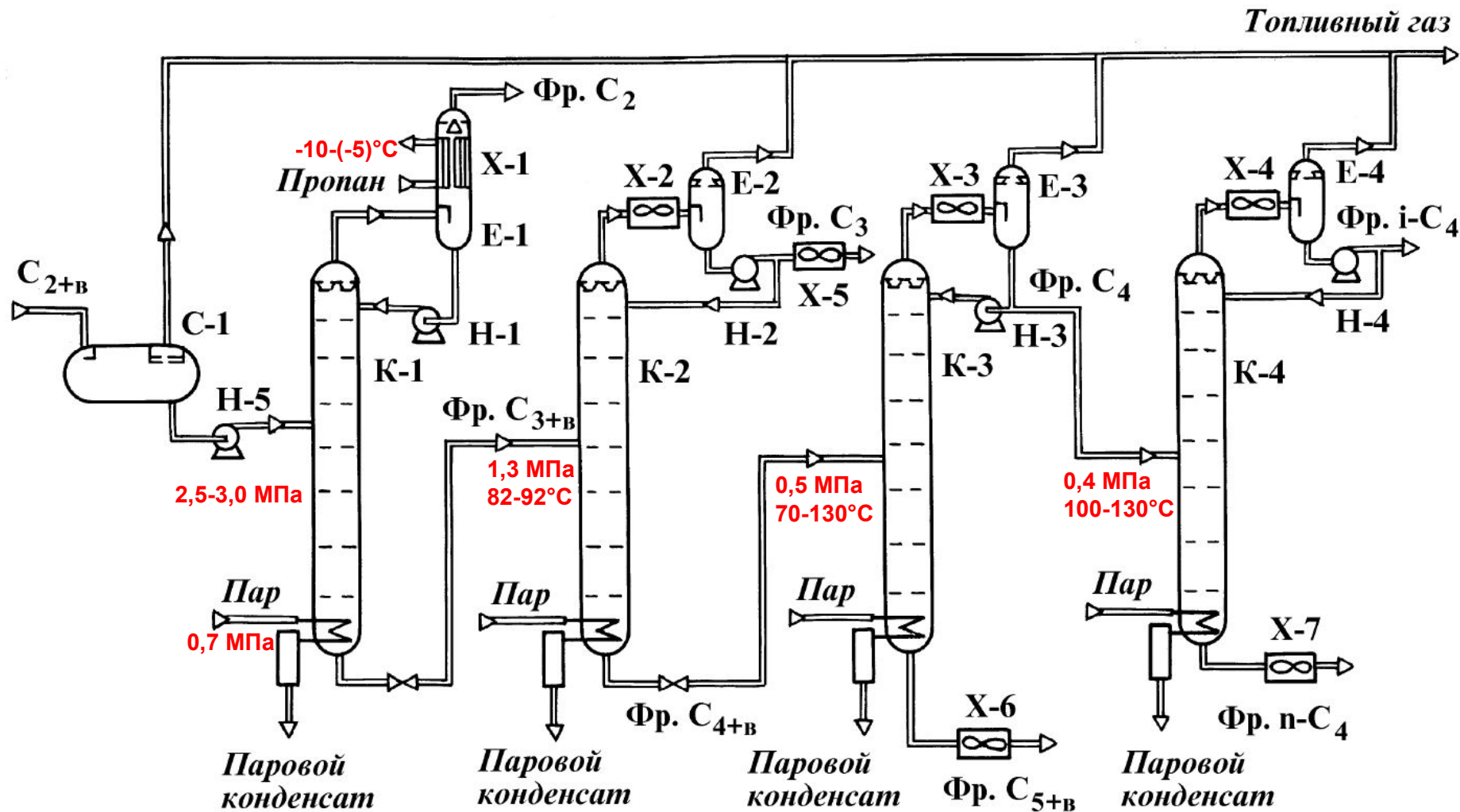
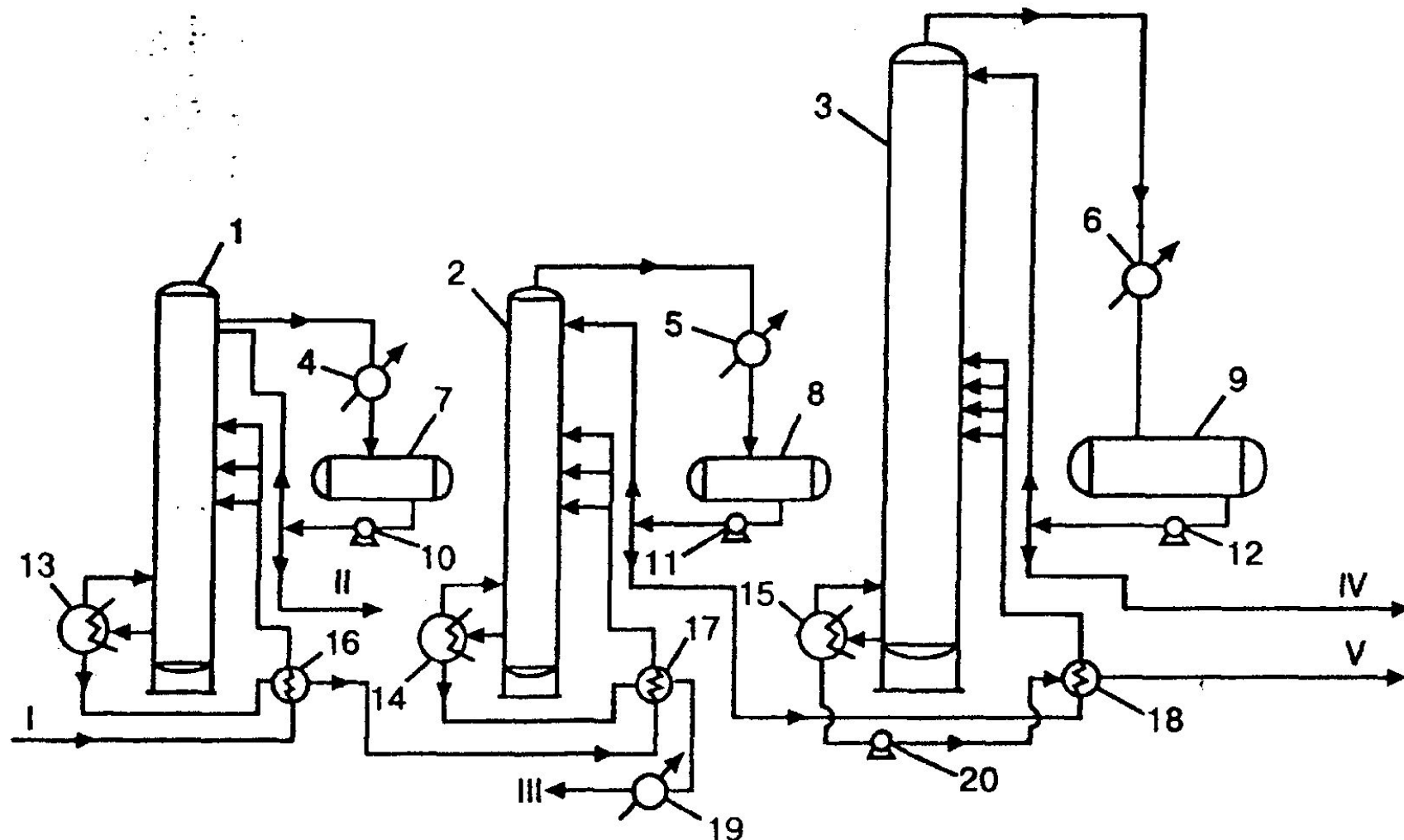


Рис. 3.52. Принципиальная технологическая схема газофракционирующей установки деметанизованного конденсата

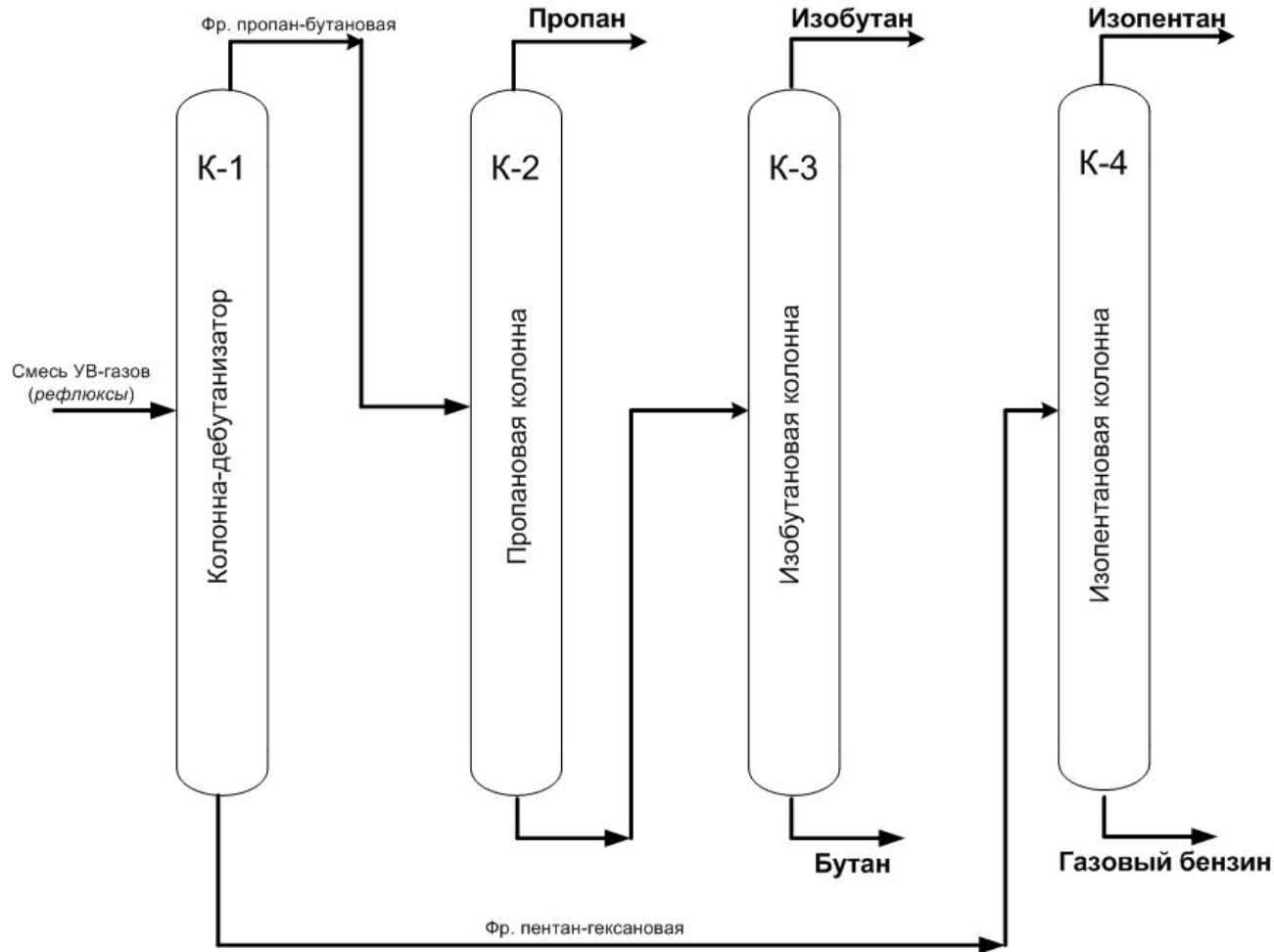
Стабилизация газового бензина



Технологическая схема промышленной ГФУ:

1 — пропановая колонна; 2 — бутановая колонна; 3 — изобутановая колонна; 4, 5, 6 — конденсаторы-холодильники; 7, 8, 9 — емкости орошения; 10, 11, 12, 20 — насосы; 13, 14, 15 — кипятильники; 16, 17, 18 — теплообменники; 19 — холодильник бензина. Потоки: I — нестабильный бензин; II — пропан; III — стабильный газовый бензин; IV — изобутан; V — н-бутан.

Схема газофракционирования



Промежуточные конденсаторы, теплообменники и кипятильники не
указаны

Режимы работы колонн (максимально допустимые значения)

	К-1	К-2	К-3	К-4
Давление верха, атм	9	16	6,8	4,5
Температура верха, °С	70	82	60	100
Температура низа, °				

Газпромнефть-ОНПЗ

Продукция установки АГФУ

	Газ сухой углеводородный	1. Массовая доля углеводородов фракции C ₅ и выше, %, не более	5,0 (не является браковочным)		Используется в качестве топливного газа на технологических установках, котлах-утилизаторах и других объектах предприятия
		2. Содержание сероводорода, % об., не более	0,01 (до ввода в действие блока очистки сухого газа на установке 43-103)		
	Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. * На установке производятся компоненты газов ПТ (ППФ), СПБТ (смесь ППФ и ББФ)	1. Массовая доля компонентов, %:	ПТ	СПБТ	Используется в качестве топлива для коммунально-бытового потребления и промышленных целей
		-сумма метана, этана и этилена	не нормируется	не нормируется	
		-сумма пропана и пропилена, не менее	75	не нормируется	
		-сумма бутанов и бутиленов, не более	не нормируется	60	
		2. Объемная доля жидкого остатка при 20 °С, %, не более	0,7	1,6	
		3. Давление насыщенных паров, избыточное, МПа, при температуре: плюс 45 °С, не более минус 20 °С, не менее	1,6 0,16	1,6 -	
		4. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более	0,013	0,013	

Газпромнефть-ОНПЗ

Продукция установки АГФУ

Фракция пропан-пропиленовая. * На установке производится компонент фракции пропан-пропиленовой (ППФ)	1. Массовая доля компонентов, %:	А	Б	В	Применяется в качестве сырья для производства полимердистиллята и установок концентрирования
	- сумма углеводородов C ₂ , не более	2,0	4,0	6,0	
	- пропан	не норм.	не норм.	не норм.	
	- пропилен, не менее	65,0	42,0	25,0	
	- сумма углеводородов C ₄ , не более	5,0	6,0	8,0	
	- сумма углеводородов C ₅ , и выше, не более	отс.	отс.	1,0	
	2. Массовая доля сероводорода, %, не более	0,002	0,002	0,02	
	3. Содержание свободной воды и щелочи	отсутствие	отсутствие	отсутствие	
Фракция бутан-бутиленовая установки АГФУ	1. Массовая доля компонентов, %:				Используется в качестве компонента сырья на установке сернокислотного алкилирования 25/12, а также в качестве компонента для приготовления газа углеводородного сжиженного бытового
	- сумма углеводородов фракции C ₃ , не более				
	- сумма бутиленов, не менее				
	- сумма углеводородов фракции C ₅ и выше, не более				
	2. Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы, %, не более				
Газ кислый	1. Массовая доля H ₂ S + CO ₂ , %, не менее				Используется в качестве сырья для производства серной кислоты методом расщепления, а также на установке по производству элементарной серы
	2. Массовая доля углеводородов, %, не более				

Газпромнефть-ОНПЗ

Продукция установки АГФУ

Фракции бензиновые - компоненты товарных бензинов. Технические условия (бензин газовый)	1. Внешний вид	бесцветная прозрачная жидкость, не содержащая воды и механических примесей	Используется в качестве компонента при приготовлении товарных автомобильных бензинов
	2. Фракционный состав:		
	- температура начала перегонки, °С, не ниже	не нормируется	
	- 90% перегоняется при температуре, °С, не выше	190	
	- температура конца кипения, °С, не выше	215	
	3. Испытание на медной пластине	выдерживает	

Продукты газофракционирования

Режимы работы устройств подбираются таким образом, чтобы максимально четко разделить УВ-фракции друг от друга и получить товарные продукты заданного качества.

Газ сухой
углеводородный
(C_1 - C_4)

Используется в качестве топливного газа и сырья установки по производству инертного газа и двуокиси углерода

Изобутановая
фракция

Используется в качестве компонента сырья на установке алкилирования изобутана бутиленом

Пропан-
пропиленовая
фракция

Используется в качестве растворителя на установках деасфальтизации гудрона, в качестве сырья для производства полимердистиллята

Газовый
бензин

Используется в качестве компонента при приготовлении товарных автомобильных бензинов

Сжиженные
газы C_3 - C_4
(ПТ, СПБТ, БТ)

Используется в качестве топливного газа для коммунально-бытовых нужд

Бутан-
бутиленовая
фракция

Применяется для получения бутадиена в производстве синтетического каучука, для пиролиза, на установке алкилирования изобутана бутиленом

Автомобильные
сжиженные газы
 C_3 - C_4
(ПА, ПБА)

Используются в качестве моторного топлива для автомобильного транспорта

Изопентанова
я фракция

Используется в качестве компонента при приготовлении автобензина

Кислый газ

Используется в качестве сырья для производства серной кислоты, а также на установке по производству элементарной серы