

ПОДГОТОВКА К ПЕРЕРАБОТКЕ И ОЧИСТКА НЕФТЯНЫХ И ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА И ДВУОКСИ УГЛЕРОДА

проф. А. Н. ГУРБАНОВ, доц. И. З. САРДАРОВА

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Баку, Азербайджан*

Аннотация. В работе рассмотрены процессы подготовки к переработке и очистки нефтяных и природных газов от кислых компонентов – сероводорода (H_2S) и диоксида углерода (CO_2). Показана роль газопереработки в обеспечении энергетических и нефтехимических потребностей промышленности. Проанализирован состав природных, попутных и газоконденсатных газов, а также влияние влаги и кислых компонентов на коррозию оборудования, гидратообразование и надежность транспортировки. Рассмотрены методы осушки газа, включая гликолевую осушку, и приведена принципиальная схема процесса впрыска моноэтиленгликоля. Подробно описаны сухие и мокрые способы очистки газов, включая адсорбционные и абсорбционные технологии, процессы хемосорбции и физической абсорбции. Проведен сравнительный анализ аминовых процессов (МЭА, ДЭА, ДГА), поташного метода и современных комбинированных процессов очистки. Показаны области их рационального применения, преимущества и ограничения с точки зрения технологической эффективности, экономичности и эксплуатационной надежности.

Ключевые слова: природный газ, нефтяной газ, сероводород, диоксид углерода, осушка газа, очистка газа, аминовые процессы, гликолевая осушка, хемосорбция, физическая абсорбция, газопереработка.

Энергетические ресурсы играют ведущую роль в современной экономике. Уровень развития производительных сил каждого государства определяется в значительной степени масштабами потребления энергоресурсов. Об их важной роли свидетельствует то, что более 70% добываемых в мире полезных ископаемых относится к источникам энергии.

Газопереработка – одна из самых молодых отраслей промышленности, бурное развитие которой началось во второй половине XX столетия. Газоперерабатывающие заводы поставляют сжиженные газы в виде пропан-бутановых фракций, технически чистые индивидуальные углеводороды, газовый и автомобильный бензин, элементарную серу, гелий. Сжиженные газы широко применяются в качестве сырья в химической промышленности, используются как моторное и бытовое топливо.

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 (CH_4). 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. [1, 2, 8]

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

Вид газа	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂ и выше	CO ₂ , N ₂ , H ₂ , He
Природный	98,9	0,3	0,2	0,1	—	0,5
Газоконденсатных месторождений	30,8	7,8	21,5	20,4	19,8	—
Попутный	84,7	4,6	1,6	0,8	1,9	6,4

Углеводороды, входящие в состав природных газов, условно можно подразделить на три группы.

В качестве ингибиторов гидратообразования применяют растворы хлористого кальция CaCl₂ и хлористого лития LiCl.

Наиболее эффективный способ борьбы с гидратами – осушка газа, при которой резко уменьшается содержание влаги. Точка росы осушенного газа должна быть на 5–7 °С ниже, чем самая низкая рабочая температура процесса отбензинивания или транспортирования газа.

Из выше приведенных особенностей поведения «влажного» газа его осушка перед транспортировкой необходима по следующим показателям:

а) содержащаяся в газе вода при понижении температуры выделяется, собирается в пониженных местах, препятствует движению газа и уменьшает пропускную способность газопровода;

б) при транспортировке газа, которая происходит при повышенном давлении и температуре выше нуля, газы способны образовывать с избыточной влагой кристаллогидраты, которые могут привести к аварии на газопроводах;

в) если в газе содержатся даже в небольших концентрациях двуокись углерода или сероводород, то, растворяясь в воде, они образуют слабые кислоты, вызывающие интенсивную коррозию трубопроводов и аппаратуры;

г) кроме того, при низкотемпературной ректификации влага газов отлагается на стенках оборудования в виде льда;

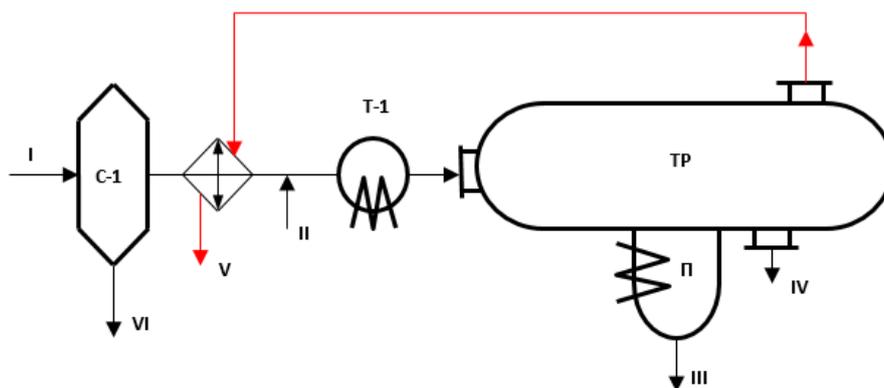
д) при каталитической переработке газов влага является ядом для многих катализаторов.

Таким образом, осушка газа предупреждает гидратообразование, уменьшает гидравлические потери в трубопроводе, и пропускная способность его сохраняется на высоком уровне, замедляет процесс коррозии и удлиняет срок службы трубопроводов и аппаратуры.

Осушка газа впрыском гликоля осуществляется следующим образом: сжатый газ (I), охлажденный в воздушном холодильнике, проходит водоотделитель С-1, где отделяется частично сконденсировавшаяся вода, и поступает в теплообменник, где охлаждается за счет отбензиненного газа.

Для осушки газа и предотвращения образования гидратов в процессе низкотемпературного охлаждения в теплообменник, непосредственно в поток газа, впрыскивается МЭГ (II). После теплообменника газ поступает в пропановый холодильник Т-1. Степень осушки газа зависит от степени распыления МЭГ – МЭГ распыляется под давлением 1,4 МПа, образуя туман. Смесь газа, сконденсировавшихся углеводородов и насыщенного влагой раствора МЭГ поступает в трехфазный разделитель ТР с дополнительным объемом для лучшего отделения раствора МЭГ от углеводородного конденсата. [3, 4, 9] В приемнике П, куда стекает насыщенный

раствор МЭГ, смонтирован змеевик, подогревающий МЭГ до 16–20 °С, что способствует снижению количества углеводородов, растворенных в МЭГ. Сухой конденсат (IV) выводится через нижний патрубок трехфазного разделителя. Насыщенный раствор МЭГ (III) выводят через низ приемника П. Регенерация МЭГ происходит в регенераторе, работающем при атмосферном давлении (на рисунке не показано). Сухой газ выводится через верхний патрубок трехфазного разделителя (V).



I – сырой газ; II – МЭГ; III – насыщенный раствор МЭГ на регенерацию;
IV – сухой конденсат; V – сухой газ; VI – конденсат воды; C-1 – водоотделитель;
T-1 – пропановый холодильник; ТР – трехфазный разделитель; П – приемник

Рисунок 1. – Принципиальная технологическая схема установки осушки газа впрыском гликоля

Преимущество схемы впрыска – по мере охлаждения газа одновременно снижается его точка росы, при этом осушается не только газ, но и конденсат, выпадающий при охлаждении газа. Если при схемах абсорбции концентрация регенерированного гликоля должна быть не ниже 98–99 %, то при применении схемы осушки впрыском концентрация гликоля не превышает 70–80 %.

Недостаток схемы впрыска – значительные потери гликоля вследствие растворимости его в углеводородном конденсате.

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 [6].

К слабосернистым относятся газы, в которых содержание сероводорода не превышает 20 мг/м^3 , а меркаптановой серы не более 36 мг/м^3 . 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, углекислоты 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. [5, 7, 10]

Мокрые способы применяют для очистки больших количеств газа со значительным содержанием в нем сероводорода (сернистых соединений) и углекислоты 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 алканоаминов: 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 COS , 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 COS, CS₂ и O₂, 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 %-й раствор ДГА, причем на некоторых установках поглотительная способность раствора достигает 37–52 м³ по H₂S 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 CS₂.

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 H₂S и 0,01 об. % CO₂.

Процесс очистки с применением горячего карбоната калия (поташа) осуществляется 25–35 %-м раствором K₂CO₃; аналогичен процессам с применением аминов, но проводят его в абсорбере при более высокой температуре (93–125 °С).

Преимущества поташного способа очистки: высокая поглотительная способность CO₂, низкие эксплуатационные расходы и стоимость абсорбента. Недостатки – неэффективность процесса поглощения H₂S из газа, в котором содержание CO₂ относительно невелико или же он отсутствует; это объясняется тем, что выделяющаяся при регенерации углекислота содействует отдувки H₂S. Не достигается очистка газа до показателей, требуемых техническими условиями; для доведения концентрации H₂S 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, CS₂, 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 CO₂ и немного H₂S. Растворимость H₂S в ДМПЭГ 7–10 раз выше, чем растворимость CO₂, что дает возможность селективного извлечения.

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

В процессе «Пурисол» используют абсорбент *n*-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 получают с технологической установки в жидком виде (под давлением), то их можно подвергнуть простой щелочной промывке для удаления сернистых и кислых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бекиров Т.М., Ланчаков Г.А, Технология обработки газа и конденсата. – М.: Недра, 1999. – 362 с.
2. Бородавкин П.П. Морские нефтегазовые сооружения. Москва.; Недра, 2006, 555 с.
3. Истомин В.Л., Квон В.Г. Предупреждение и ликвидация газовых гидратов в системах добычи газа. – М.: ИРЦ Газпром, 2004, 508 с.
4. Истомин В.П. Предупреждение гидратообразования в системах сбора и внутрипромыслового транспорта углеводородного сырья / В.Н. Истомин, А.Г. Бурмистров, Б.В. Дегтярев и др. – М.: ВНИИЭГазпром, 1991. – 37 с.
5. Bayramov İ., Gurbanov A., Sardarova İ., Mammadova G., Abbasova S. Creation of fuzzy models for the calculation of oil and gas reserves. 15th International Conference on Applications of Fuzzy Systems, Soft Computing and Artificial Intelligence Tools. ICAFS-2022. <https://icafs2022.com/> 26–27 August, Budva – Montenegro.
6. Brumboiu A., Hawker D., Norquay D., and Law D. Advances in chromatographic analysis of hydrocarbon gases in drilling fluids The Application of semipermeable membrane technology to high speed TCD gas chromatography. SPWLA 46th Annual Logging Symposium, June 26–29, 2005.
7. Denisov S.V., Laryuhin A.I. Application of the mathematical theory of intelligent systems for simulation of gas dehydration process technology. // Bulletin of the Moscow Academy of the labor market and information technologies. 2006. № 22. pp. 88–95.
8. Gurbanov A.N. Improving the technology of collecting and transporting nizkona the locking gas between deepwater offshore platforms. – Moscow: Petroleum Engineering, № 12, 2011, pp. 39–42.
9. Gurbanov A.N., Isgenderov E.H. The study of phase transformations in pipelines for transportation of gas produced from fields Guneshli and Chyrag on land. – Moscow: Petroleum Engineering, № 1, 2011, pp.31–36.
10. Gurbanov A.N., Sardarova I.Z. Increasing the efficiency of microbiological protection of underground facilities. SOCAR Proceedings №2. 2022. Pp. 88–92.