Очистка ПНГ по-русски

В России внедрена технология, повышающая объемы переработки попутного нефтяного газа

Сергей Хайрулин, с.н.с. Института катализа им. Борескова РАН
Замфир Исмагилов, директор Института угля и углехимии СО РАН

При добыче сернистых нефтей Волго-Уральской нефтегазоносной провинции образуются попутные нефтяные газы, суммарный дебит которых достигает 140 млн куб. м в год. Эти объемы могут стать существенным ресурсом для теплоэнергоснабжения региона и сырьевой базой для предприятий нефтехимического синтеза. В зависимости от выбранного варианта утилизации ПНГ потенциальная выручка от реализации продукции, полученной при переработке названных объемов нефтяного газа, может составить от 12 до 55 млн долларов.

Сегодня часть ПНГ российские добывающие компании расходуют на производство электроэнергии непосредственно в местах добычи, при этом значительные объемы нефтяного газа продолжают сжигаться в факелах. И это в то время, когда нефтехимический комплекс России испытывает жесточайший дефицит сырьевых ресурсов, в частности, этана — исходного сырья для производства этилена. В неквалифицированно утилизируемых или сжигаемых попутных нефтяных газах содержится более 640 тыс. т этана.

Использованию ПНГ в качестве углеводородного топлива, реализуемого населению, и в качестве сырья для синтеза химических продуктов мешает высокое содержание сероводорода (1–6 % об.). С другой стороны, эта же проблема отражается и на результатах факельного сжигания нефтяных газов: происходит загрязнение атмосферы токсичными ди- и триоксидом серы, серной кислотой, а также продуктами недожога углеводородов, канцерогенной сажей. Вредных соединений при сжигании ПНГ выделяется до миллиона тонн в год. На одну тонну сгоревшего в факеле попутного газа приходится в среднем 50–80 кг выбросов различных вредных веществ в зависимости от физико-химических свойств и состава газа. Факелы на нефтяных месторождениях являются источником хронического многолетнего загрязнения атмосферы на обширных территориях.

Транспортировка попутного нефтяного газа по трубопроводам к специализированным установкам сероочистки на НПЗ и ГПЗ является экономически и технологически нецелесообразной в связи с тем, что попутный нефтяной газ — исключительно малодебитный (100–1000 куб. м в час) с низким избыточным давлением (до 0,5 МПа). Для его транспортировки требуется создание системы мощных компрессорных станций, использование трубопроводов из специализированных легированных материалов, так как сернистые соединения коррозионноактивные. Поэтому необходимо создание установок очистки сернистых попутных нефтяных газов именно в местах добычи, и как следствие — использование компактных одностадийных технологий.

В настоящее время десятки законсервированных средне- и малодебитных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Республика Татарстан, Республика Башкортостан, Республика Коми, Самарская область, Пермская область и т. д.) «ждут» надежную, апробированную технологию очистки попутного нефтяного газа.

По самым приблизительным оценкам, вовлечение этих месторождений в активную эксплуатацию позволит получить дополнительно:

- нефти до 5 млн т в год,
- топливного газа до 1 млрд куб. м в год,
- серы элементарной до 10 тыс. т в год.

Получаемый углеводородный газ можно будет использовать для газоснабжения прилегающих регионов, выработки электроэнергии в ГТУ и как сырье для газохимии. Получаемую серу можно реализовать в качестве сырья в химической промышленности для производства серной кислоты, в производстве шин, а также в качестве добавки к асфальтам в дорожном строительстве.

Технологии сероочистки

В настоящее время для очистки природного газа от H_2S и других соединений серы используют следующие процессы:

- хемосорбцию, основанную на химическом взаимодействии H_2S с активной частью абсорбента;
- физическую абсорбцию с извлечением кислых компонентов за счет их растворимости в органических поглотителях;
- комбинированные процессы, использующие одновременно химические и физические поглотители;
- окислительные процессы, основанные на необратимом превращении поглощенного сероводорода в серу;
- адсорбционные процессы, основанные на извлечении компонентов газа твердыми поглотителями — адсорбентами.

Выбор процесса очистки природного газа от сернистых соединений в каждом конкретном случае зависит от многих факторов, основными из которых являются:

состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что для очистки небольших потоков газа целесообразно применять окислительные процессы.

Применяемый в настоящее время для утилизации сероводорода процесс Клауса включает факельное сжигание сероводорода на первой ступени с последующим взаимодействием H_2S и диоксида серы в трех последовательных каталитических конверторах. Установки с использованием процесса Клауса являются многостадийными, характеризуются высокими капитальными и эксплуатационными затратами, низкой экологической безопасностью, что связано с наличием в технологической цепи высокотемпературной печи — источника образования токсичных побочных компонентов. Кроме того, основное технологическое оборудование (Forster Whealer, Petrofac) и катализаторы (фирм Axxens, Kaizer и др.) для процесса Клауса в Россию завозятся из-за рубежа, что делает такие производства чрезвычайно зависимыми от импорта. Установки с использованием процесса Клауса эксплуатируются при расходе кислого газа не менее 500 куб. м/час в заводских условиях. Их применение в полевых условиях в связи с многостадийностью, высокими капитальными и эксплуатационными затратами, низкой экологической безопасностью является невозможным.

Отечественная разработка

Еще в девяностые годы Институт катализа СО РАН активно включился в решение проблемы очистки газов от сероводорода и начал поиск альтернативных способов очистки сероводородсодержащих газов на основе одностадийного процесса прямого гетерогенно-каталитического окисления сероводорода до элементарной серы.

$$H_2S + 0{,}5\,O_2 \longrightarrow S_г + H_2O + Q \quad (1)$$

Была реализована исследовательская программа, в рамках которой изучены: влияние температуры и концентрации компонентов на кинетические параметры процесса прямого окисления сероводорода, окисление сероводорода в составе углеводородсодержащих смесей, кинетические параметры процесса окисления сероводорода для различных каталитических систем, элементарные стадии процесса, исследована активность широкого круга оксидных нанесенных катализаторов в целевой реакции. Было установлено влияние структуры катализатора на формы образующегося продукта — элементарной серы.

Полученные фундаментальные знания позволили предложить технические решения, сущность которых заключается в проведении процесса прямого каталитического окисления H_2S в реакторе с кипящим (псевдоожиженным) слое катализатора (рис. 1). Технология позволяет перерабатывать в одну стадию газы с содержанием сероводорода 10–95 % на компактных установках. Уникальность решений была подтверждена патентами Российской Федерации и ведущих зарубежных стран.

Промышленные партнеры

После окончания исследований ученые Института катализа определили круг промышленных партнеров — предприятия нефтегазодобывающего и нефтегазоперабывающего комплекса. От ОАО «Татнефть» поступило предложение о создании промышленной установки прямого окисления сероводорода для очистки сероводородсодержащих попутных нефтяных газов. «Татнефть» определила базовый объект для строительства промышленной установки — Бавлинский газовый цех, где для утилизации сероводорода использовалось факельное сжигание, что в условиях постоянного увеличения штрафов за выбросы, приводит к уменьшению рентабельности добычи нефти и топливного газа.

ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг» как крупнейший экспертно-координационный центр нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан определил генерального проектировщика по созданию первой промышленной установки каталитической очистки попутных нефтяных газов в Республике Татарстан — ОАО «ТатНИИнефтемаш».

На базе технологического регламента на проектирование, выданного Институтом катализа СО РАН, был разработан полный комплект конструкторской документации для создания установки: техническое задание, руководство по ►

ПНГ

Попутный нефтяной газ (ПНГ) является побочным продуктом при добыче нефти. ПНГ выделяется из потока водно-нефтяной эмульсии в результате снижения давления и представляет собой смесь углеводородов (от метана до гексана) с неуглеводородными компонентами: сероводородом, азотом, меркаптанами, которые в дальнейшем создают сложности при переработке газа.

Рис. 1. Процесс прямого каталитического окисления сероводорода

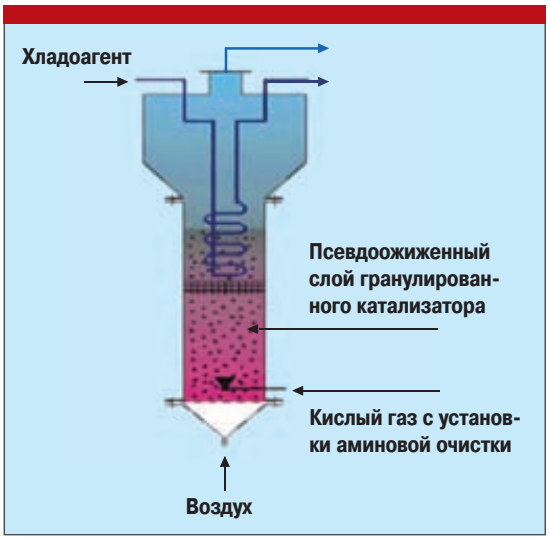


Таблица 1. Основные технические параметры установки окисления сероводорода (УОС–80/58) в Бавлинском газовом цехе

Наименование параметра	Значение
Дебит кислого газа после установки аминовой очистки на блок прямого окисления, нм^3/час	до 80
Концентрация H_2S в кислом газе, об. %	до 65 %
Расход воздуха на Р-1, нм^3/час	До 100
Рабочая температура в реакторе прямого окисления Р-1, °С	280± 20
Диаметр реактора с псевдоожиженным слоем катализатора Р-1, м	*0,25*
Высота реактора Р-1, м	*3.5*
Загрузка катализатора в реактор Р-1, кг	*35*
Выход серы, кг/час	*До 70*

Таблица 2. Результаты анализов газа после установки УОС 80/58

Дата проведения анализа	Место проведения анализ	Содержание сероводорода в исходном кислом газе, % об.	Содержание сероводорода в газе после установки УОС 80/58, % об.	Конверсия сероводорода (степень очистки), %
10.05.2011	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	35,7	0,31	99,1
12.05.2011	ЦЗЛ МГПЗ	38,2	0,34	99,1
20.06.2011	ОАО «ВНИИУС»	56,0	0,01	> 99,5
28.07.2011	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	32,4	0,23	99,3
28.10.2011	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	32,4	0,23	99,3
29.01.2012	ЦНИПР ОАО «Татнефть»	44,3	0,12	> 99,5

эксплуатации, программы и методики испытаний, эскизный проект, сборочные чертежи, чертежи деталей оборудования, входящих в состав установки.

С учетом специфики эксплуатации установки в полевых условиях была разработана микропроцессорная система контроля и управления, позволяющая проводить процесс очистки в автоматическом режиме.

На предприятиях Республики Татарстан при авторском надзоре Института катализа изготовлено нестандартное оборудование, выполнен проект привязки (ОАО «ТатНИПИнефть»). Силами ОАО «Татнефть» осуществлен монтаж и пуско-наладочные работы. Институт катализа обеспечил поставку партий катализатора. Опытно-промышленные пуски, осуществленные в 2009–2010 годах, подтвердили правильность выбранных научно-технических решений и позволили модифицировать установку для эксплуатации в полевых условиях.

Промышленная установка

Установка сероочистки состоит из двух основных блоков:

- аминовой очистки, где происходит очистка ПНГ до остаточного содержания сероводорода 20 мг/нм^3,
- каталитической утилизации кислых газов с получением элементарной серы — УОС-80/58 (рис. 2–3).

Основным элементом технологической схемы является реактор прямого окисления сероводорода (рис. 4), представляющий собой цилиндрический аппарат, в нижней части которого расположена газораспределительная решетка, на которой размещается гранулированный сферический катализатор. Над решеткой, в слое катализатора расположен теплообменник для отвода тепла экзотермической реакции окисления сероводорода. Габариты рабочей зоны реактора выбираются таким образом, чтобы обеспечить режим устойчивого псевдоожижения гранул катализатора при заданном расходе газовоздушной смеси.

Перед подачей кислого газа регенерации в реактор катализатор и вся система предварительно прогревается до 150–200 °С потоком воздуха, поступающего из электроподогревателя ЭП-1. После достижения указанной температуры в реактор под газораспределительную решетку подается сероводородсодержащий газ, а воздух в стехиометрическом соотношении к сероводороду подается компрессором К-1 непосредственно в нижние слои катализатора. Пусковой нагреватель ЭП-1 автоматически отключается.

В реакторе Р-1 при контакте газовоздушной смеси с гранулами катализатора при температурах 220–280 °С происходит реакция селективного окисления сероводорода. В теплообменник, размещенный в слое-катализатора насосом-Н1 из емкости Е-1 поступает хладоагент — ДЭГ. Продукты реакции (пары элементарной серы и воды) и компоненты исходной газовой смеси (диоксид углерода, азот воздуха, углеводороды) восходящим потоком газа выносятся в верхнюю (расширительную) часть реактора Р-1 и поступают в котел-утилизатор КС-1, представляющий собой кожухотрубный теплообменник, в межтрубное пространство которого подается теплоноситель — триэтиленгликоль, подогретый в общепромысловой печи до 145 °С.

При снижении температуры смеси до 130–150 °С происходит конденсация серы, которая отделяется от газовых компонентов в серозатворе СЗ-1 и стекает в серную яму. Газ поступает в барботер-каплеотбойник, где улавливается дополнительное количество серы и через серозатвор СЗ-2 поступает на печь дожига (рис. 5).

Микропроцессорная система контроля и управления (МСКУ) регулирует протекание технологического процесса в заданных параметрах, отображает оператору их состояние, и сигнализирует об аварийных ситуациях (рис. 6).

Результаты промышленной эксплуатации

В мае 2011 года специалистами ОАО «Татнефть» и Института катализа был осуществлен запуск установки в промышленную эксплуатацию. За 6 месяцев работы получено свыше 1 млн куб. м топливного газа (согласно ГОСТ 5542-87), утилизировано 120 тонн сероводорода, предотвращен выброс в атмосферу 250 тонн диоксида серы, серной кислоты. Сумма предотвращенного экологического ущерба, подтвержденная расчетами Министерства экологии Республики Татарстан, составила 6 млн рублей. Результаты анализов очищенного газа после установки УОС 80/58 приведены в таблице 2.

Эффективность очистки, достигнутая в процессе промышленных испытаний, составила свыше 99 % и превышает величину, заданную техническим заданием (97 %).

Качество полученной серы было проконтролировано в испытательной лаборатории сырья и газопереработки ЦНИПР ОАО «Татнефть». Полученная сера превосходит показатели, нормируемые ГОСТ 127.1-93 (сера техническая 9990).

Первым итогам эксплуатации установки было посвящено заседание совета директоров ОАО «Татнефтехиминвест-Холдинг» под председательством президента Республики Татарстан Рустама Минихановa, где была намечена подготовка широкомасштабной программы по внедрению технологии на предприятиях нефтегазохимического комплекса Татарстана.

Так, фундаментальные исследования были реализованы в виде законченной технологии. Полученный опыт позволяет создавать и тиражировать компактные комплексы (аминовая очистка — прямое каталитическое окисление сероводорода) непосредственно в местах добычи нефти. Свыше двадцати нефтегазодобывающих компаний Российской Федерации, Украины, Казахстана, Чешской Республики подтвердили свой интерес к разработанной технологии. ■

Рис. 2. Технологическая схема процесса утилизации кислого газа в Бавлинском газовом цехе

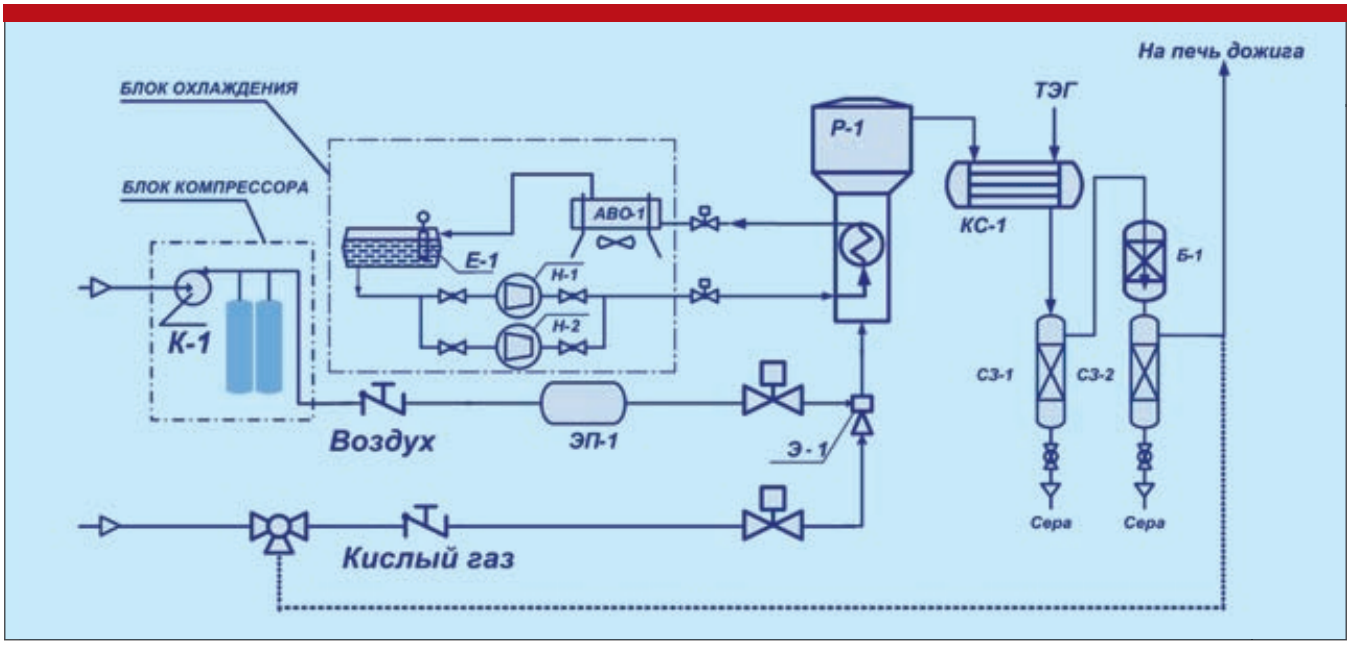
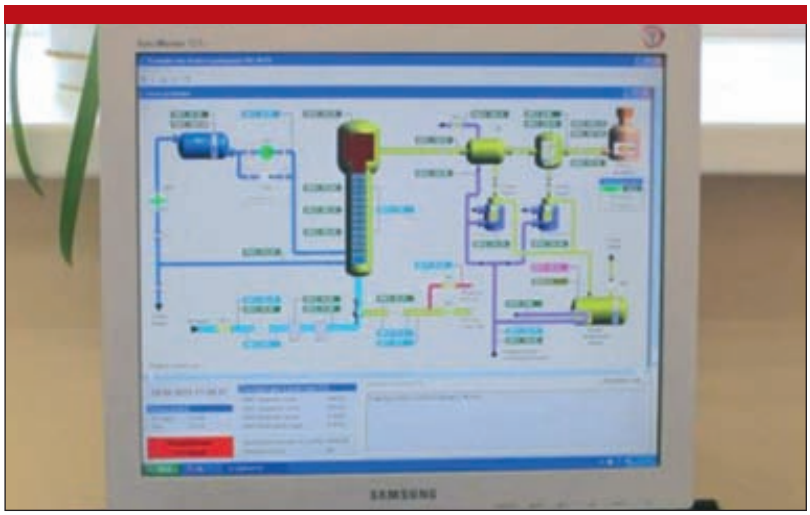


Рис. 3. Общий вид установки утилизации кислых газов

Рис. 4. Каталитический реактор

Рис. 5. Печь дожига

Рис. 6. Отображение параметров процесса на мониторе



РОССИЯ
141407, Московская обл., Химки,
ул. Панфилова, вл. 19, стр.1, эт.12
Деловой центр «КАНТРИ ПАРК»

Tel. + 7 495 739 48 51
Fax + 7 495 739 48 71
E-mail: info@europlastic.ru

www.europlastic.ru

реклама

«ЕВРОПЛАСТИК» – один из ведущих российских дистрибьютеров на рынке поставок полимерной продукции России, успешно сотрудничающий с мировыми производителями химической отрасли. Партнерами компании являются ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», Туркменбашинский КНПЗ, ОАО «Концерн «Стирол», Chevron Phillips, Total S.A., Шуртанский ГХК, Ineos-NOVA, TAITA Chem., Ampacet Europe, A.Shulman Inc. и др.

Ассортимент продукции включает в себя полимеры российского и импортного производства – полистирол, полипропилен, полиэтилен и другие материалы.