Шахов Александр Дмитриевич. Повышение степени выделения углеводородов C2-С5 при адсорбционной очистке природного сернистого газа : диссертация ... кандидата технических наук : 05.17.07.- Москва, 2001.- 177 с.: ил. РГБ ОД, 61 02-5/1059-X

**РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ НЕФТИ И ГАЗА**

**имени И.М.ГУБКИНА
ООО "ОРЕНБУРГГАЗПРОМ"**

**На правах рукописи**

**УДК 697.94:66.074.378.3:665.324.5**

**ШАХОВ АЛЕКСАНДР ДМИТРИЕВИЧ**

**ПОВЫШЕНИЕ СТЕПЕНИ ВЫДЕЛЕНИЯ
УГЛЕВОДОРОДОВ С**2**-С**5**ПРИ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ
ПРИРОДНОГО СЕРНИСТОГО ГАЗА**

**ДИССЕРТАЦИЯ**

**на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**по специальности:**

**05.17.07 - Химия и технология топлива специальных продуктов**

**Научный руководитель: д.т.н., профессор О.П.Лыков**

**Научный консультант: к.т.н. А.Н.Вшивцев**

**Москва - 2001**

****











1. 



1. ­
2. 



1. ­

­­

1. 
2. ­
3. ­
4. ­

­



1. ­
2. ­

­

1. 
2. 
3. ­











11



























**ском газохимическом комплексе 106**

**Выводы 112**

­­

**Список литературы 114**

**Приложение 123**

**ВВЕДЕНИЕ**

***Актуальность работы:* Этан и углеводороды С**3**-С**5**, широкая фракция легких углеводородов (ШФЛУ), служат сырьем для производства многотоннажных химиче­ских продуктов (полиэтилена, полипропилена, каучуков и др.). Природные и попут­ные нефтяные газы России обладают огромным потенциалом этих углеводородов (> 60 трлн, м3), которые выделяют методами конденсации, абсорбции или адсорбции.**

**Одним из крупных источников этана и ШФЛУ являются природные сернистые газы Оренбургского, Астраханского и др. месторождений Прикаспийской впадины, а также газы стабилизации углеводородных конденсатов, добываемых попутно с га­зом. Перед разделением данного газового сырья его необходимо очистить от H**2**S, С02, меркаптанов, влаги и т.п. примесей. На газоперерабатывающем заводе (ГПЗ) Оренбургского газохимического комплекса применяют абсорбционную очистку вод­ным раствором этаноламинов или углеводородами С**9**-С**11 **(масляную абсорбцию), на гелиевом заводе (ГЗ) обрабатывают газ, очищенный на ГПЗ, цеолитсодержащими ад­сорбентами (ЦА). В результате образуется несколько газовых потоков, из части ко­торых выделяют этан и ШФЛУ, а из других они могут быть извлечены, но этому препятствует их недостаточная очистка от примесей.**

***Цель работы:* Повысить степень извлечения и очистки углеводородов С**2**-С**5 **из природного сернистого газа, в частности, на ГПЗ и ГЗ Оренбургского газохимиче­ского комплекса.**

**Для достижения поставленной цели в работе решались следующие задачи:**

1. **Изучение способности ДА различного состава и структуры (на основе цеолита NaX) к дезактивации при поглощении RSH из природного сернистого газа.**
2. **Оценка эффективности ЦА (на основе СаА и NaX) при извлечении С0**2 **и серни­стых примесей из этановой фракции и ШФЛУ.**
3. **Исследование эффективности и совершенствование способов регенерации ЦА.**
4. **Разработка новых, более эффективных способов выделения и очистки углеводо­родов С**2**-С**5 **из природного сернистого газа.**

***Научная новизна:* Установлено, что основными причинами дезактивации ЦА, которые препятствуют повышению эффективности очистки природного сернистого газа, чередующей циклы "адсорбция-термодесорбция", являются малая вторичная пористость (W < 0,25 см**3**/г) и повышенная каталитическая активность гранул ЦА. Последняя причина обусловлена активностью в крекинге поглощенных адсорбентом RSH с образованием углеродистых (условно называемых "коксовыми”) отложе- ний.не только NaX, но и содержащегося в гранулах ЦА глинистого связующего. По­этому для увеличения длительности цикла адсорбции необходимо применять свя­зующее с минимальным количеством Fe**203 **(1-2,5% мас.), повышающего его катали­тическую активность, и возможно большим (без ущерба для механической прочно­сти гранул) объемом пор.**

**Согласно данным электронно-микроскопического исследования стойкость гра­нул ЦА к дезактивации и механическая прочность возрастают также при большей однородности их структуры, которая достигается уменьшением размера частиц свя­зующего < 160 мкм и сокращением диапазона размеров кристаллитов NaX до 2-8 мкм.**

**Найдено, что равновесная адсорбция (ар) на NaX меркаптанов С**2**-С**5 **из раство­ра н.углеводородов** С5-С7 **(при очистке ШФЛУ) увеличивается с ростом их молеку­лярной массы и снижением таковой для углеводорода-растворителя. Выявлена более высокая (в ~** 2 **раза) эффективность очистки этановой фракции от С0**2 **и сернистых примесей на СаА и NaX, чем на NaA. СаА более активен по сравнению с NaX при меньших величинах скорости подачи сырья и начальной концентрации С02, с их ростом степень очистки примерно одинакова на СаА и NaX, но гранулы последнего более прочны.**

**Сопоставлены различные способы регенерации ЦА, дезактивированного из-за накопления "коксовых" отложений. Показано, что дезактивация ускоряется с приме­нением более горячего газа регенерации и повышением в нем количества RSH. По­глощающая способность ЦА может быть восстановлена на 84-97% экстракцией ор­ганическими растворителями, в том числе ШФЛУ, содержащей лишь следы серни­стых примесей. Найдено, что наиболее эффективна регенерация (и охлаждение после**

**нее) ЦА метановой фракцией, получаемой при криогенной ректификации очищенно­го газа и содержащей <** 8 **мг RSH/m3.**

**На основе установленных закономерностей разработаны новые способы выде­ления и очистки углеводородов С**2**-С**5 **из природного сернистого газа, которые защи­щены 2 патентами РФ и 2 свидетельствами РФ на полезную модель.**

***Практическая ценность:* Разработаны рекомендации для производства оте­чественного ЦА (на основе NaX), более стойкого к дезактивации при очистке при­родного сернистого газа, с учетом которых утверждены новые ТУ и освоен выпуск соответствующих им промышленных партий ЦА. Эти партии ЦА успешно испытаны на промышленных установках ГЗ, что позволило с 1996 г. полноценно заменить применявшиеся ранее импортные ЦА.**

**Показана более высокая эффективность того же отечественного ЦА в процессе очистки этановой фракции (от СО**2 **и сернистых примесей), а также ШФЛУ (от сер­нистых примесей) по сравнению с импортным NaA. Также более эффективен, чем NaA, отечественный ЦА на основе СаА. Оба отечественных ЦА с 2000 г. использу­ются в указанных промышленных процессах очистки.**

**Разработан и внедрен новый способ выделения и очистки углеводородов С**2**-С**5 **из природного сернистого газа, который состоит в смешивании газа деэтанизации, извлекаемого из потока природного газа в процессе его отбензинивания масляной абсорбцией, с газовым потоком, идущим с ГПЗ на ГЗ для разделения на криогенно­ректификационной установке. Это позволило увеличить ежегодный объем производ­ства очищенных этана и ШФЛУ на 60 и 65 тыс. т, соответственно. Кроме того, раз­работан и внедрен способ регенерации (и охлаждения после нее) ЦА с применением метановой фракции, получаемой на криогенно-ректификационной установке и со­держащей до 4,5% углеводородов** С2-С5. **В результате увеличился в ~ 1,1 раза срок службы ЦА, а также ежегодный объем производства очищенных этана и ШФЛУ еще на 26 и 56 тыс. т.**

**Фактический экономический эффект от внедрения указанных разработок на Оренбургском газохимическом комплексе составил почти 118 млн.руб.**

**Диссертант выражает свою глубокую благодарность и признательность науч­ному руководителю, заведующему кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, доктору технических наук, профессору О.П.Лыкову и научному консультанту, главному ин­женеру Гелиевого завода Оренбургского газохимического комплекса, кандидату тех­нических наук А.Н.Вшивцеву за постоянное внимание и помощь при выполнении диссертационной работы.**

**Диссертант выражает также благодарность Генеральному директору ЗАО "Ад­сорбент-технология", кандидату технических наук Ю.М.Афанасьеву, кандидату тех­нических наук Н.М.Кузьменко и их сотрудникам, помогавшим в проведении иссле­дований по синтезу и изучению свойств цеолитных адсорбентов, а также в промыш­ленном осуществлении разработанных автором диссертации совместно с ними реко­мендаций по производству отечественного цеолитного адсорбента улучшенного ка­чества в ООО "Салаватнефтеоргсинтез".**

**Диссертант благодарен заведующему лабораторией ООО "ВолгоУралНИПИ- газ" В.Л.Ященко и его сотрудникам за помощь в лабораторных и опытно-промыш­ленных испытаниях образцов новых цеолитных адсорбентов в процессе глубокой осушки и очистки природного сернистого газа и его фракций.**

**Диссертант выражает свою признательность руководству и коллективу инже­нерно-технических работников Гелиевого завода, руководству Оренбургского газо­химического комплекса за постоянную поддержку и помощь в проведении научных исследований по разработке цеолитных адсорбентов улучшенного качества, а также их испытаний на опытно-промышленных и промышленных установках.**

**ВЫВОДЫ:**

1. Установлены основные причины ускоренной (по сравнению с импортными аналогами) дезактивации отечественных цеолитных адсорбентов на основе NaX в процессе глубокой осушки и очистки природного сернистого газа с многократным чередованием циклов "адсорбция-термодесорбция", которые состоят в недостаточ­ной однородности гранул этих адсорбентов, относительно малой их вторичной по­ристости, создаваемой при формовании и спекании гранул кристаллами цеолита и глинистым связующим, и повышенной каталитической активности последнего в кре­кинге меркаптанов с образованием блокирующих адсорбционные центры углероди­стых ("коксовых") отложений.

Показано, что найденные причины дезактивации могут быть преодолены в значительной мере подбором глинистого связующего и сокращением диапазона раз­меров частиц цеолита с получением адсорбентов, практически равноценных импорт­ным. Применение более эффективных отечественных адсорбентов позволило увели­чить степень выделения **И ОЧИСТКИ** углеводородов С**2**-С**5** из природного сернистого газа.

1. Для увеличения стойкости адсорбента к дезактивации необходимо приме­нять связующее с минимальным содержанием Fe**203** (1-2,5% мас.), размером частиц менее 160 мкм и возможно большим объемом пор, например, глины Трошковского и, в ближайшем будущем, Латненского месторождений. Следует также использовать кристаллиты NaX с размерами от 2 до 20 мкм.
2. Определены закономерности поглощения меркаптанов С**2**-С**5** из раствора н.углеводородов на NaX, согласно которым адсорбция RSH увеличивается с ростом их молекулярной массы и снижением таковой для растворителя. Это позволило оп­тимизировать процесс очистки ШФЛУ, выделяемой из газа, до требуемого по ТУ ос­таточного содержания сернистых соединений < 0,025 *%* мае.
3. Найдено, что очистка от С0**2** и сернистых соединений этановой фракции, выделяемой из природного газа на криогенно-ректификационной установке, проис­ходит в ~ 2 раза эффективнее на адсорбентах СаА и NaX, причем последний из них имеет более прочные гранулы и меньшую стоимость.
4. Сопоставлены различные способы регенерации цеолитного адсорбента на основе NaX. Дезактивация адсорбента ускоряется с применением более горячего газа регенерации и повышением содержания в нем меркаптанов. При экстракции "закок- сованного" адсорбента органическими растворителями, в т. ч. углеводородами С**3**-С5, не содержащими практически меркаптанов, его активность восстанавливается на 84­97%. Наиболее эффективным и новым способом регенерации (и охлаждения) адсор­бент в существующих промышленных условиях является его промывка метановой

фракцией, получаемой при криогенной ректификации очищенного газа и содержа­л

щей < **8** мг меркаптанов/м , < 4,5% углеводородов С**2**-С**5**.

1. Разработан новый способ совместной адсорбционной очистки и разделения криогенной ректификацией природного газа и газа деэтанизации, выделяемого в процессе масляной абсорбции углеводородов > С**3** из природного газа, который по­зволяет значительно увеличить производство этана и широкой фракции легких угле­водородов. Дополнительный прирост их производства достигается также при регене­рации и охлаждении адсорбента метановой фракцией.

Разработанные способы совершенствования процессов очистки и выделения углеводородов С**2**-С**5** внедрены на промышленных установках Оренбургского газо­химического комплекса с фактическим экономическим эффектом около 118 млн. руб.