

*Переработка
нефтяных газов*
Подготовка газов к переработке

Состав и источники получения нефтезаводских газов

В зависимости от происхождения нефтяные газы делятся на природные, попутные и искусственные.

- ▶ **Природные газы** добываются из самостоятельных месторождений. Основным компонентом природных газов является метан; в состав входят также этан, пропан и бутан, иногда примеси жидких углеводородов.
- ▶ **Попутные газы** добываются совместно с нефтью. В состав попутных газов входят этан, пропан, бутан и высшие углеводороды (в сумме до 50%), поэтому они получили название жирных или богатых газов.
- ▶ **Искусственные газы** получают при первичной перегонке и в процессах вторичной переработки нефти.

Состав и источники получения нефтезаводских газов

- ▶ *Сжиженный углеводородный газ*, получаемый при первичной перегонке нефти, состоит в основном из пропана и бутана; после очистки от сернистых соединений может использоваться как бытовое топливо; является сырьем газофракционирующих установок.
- ▶ В газе *термического крекинга* содержатся алканы (от метана до бутана) и алкены (от этилена до бутиленов), водород и сероводород. Газ термического крекинга направляется для дальнейшей переработки на газофракционирующие установки.
- ▶ Газ *процесса коксования нефтяных остатков* по составу аналогичен газу термического крекинга, но содержит больше предельных углеводородов.
- ▶ *Углеводородный газ каталитического крекинга* содержит 80 - 90% (масс.) предельных и непредельных углеводородов $C_3 - C_4$, направляется для разделения на газофракционирующие установки. Так как газ каталитического крекинга богат бутиленами и изобутаном, то является лучшим видом сырья для установок каталитического алкилирования.
- ▶ *Углеводородный газ каталитического риформинга* содержит в основном метан, этан, а также пропан, служит топливом нефтезаводских печей.
- ▶ *Головка стабилизации* (углеводороды $C_3 - C_4$ или $C_3 - C_5$) применяется как бытовой газ или как сырье газофракционирующих установок.
- ▶ *Водородсодержащий газ* (содержит 75 - 85% об. водорода) используется в процессах гидроочистки и гидрокрекинга.

На современных технологических установках имеются блоки первичной обработки газа. На этих блоках проводится очистка газа от сероводорода, а также выделение из газа углеводородов $C_3 - C_4$ в виде жидкой углеводородной фракции (головки стабилизации). Однако разделение газа на отдельные индивидуальные углеводороды и узкие углеводородные фракции осуществляется на специально сооруженных газофракционирующих установках (ГФУ).

Подготовка газов к переработке

Очистка газов

- ▶ Газы, полученные при переработке сернистых нефтей, всегда содержат сероводород и некоторые другие серосодержащие 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 серосодержащих соединений вредно влияет на оборудование газоперерабатывающих установок, вызывает интенсивную коррозию аппаратов и трубопроводов. Поэтому углеводородные газы, содержащие сероводород и низшие меркаптаны, подвергают очистке. В некоторых случаях газы нефтепереработки очищают также от оксида и диоксида углерода.
- ▶ *Методы очистки делятся на сухие и мокрые.* К сухим способам относится очистка с применением оксидов цинка и железа, активного угля и цеолитов. Твердые поглотители используются для очистки газов с низким содержанием сероводорода.
- ▶ Для очистки газов содержащих большое количество сероводорода, диоксида углерода применяют мокрые методы, в которых используется принцип абсорбции. *Очистка основана на том, что при невысоких температурах происходит поглощение сероводорода с образованием нестойкого химического соединения, а при повышении температуры раствора это соединение разлагается. Абсорбент при этом регенерируется. Процесс регенерации растворителя называется десорбцией.* Из абсорбционных методов на НПЗ применяются: мышьяково-содовая очистка, очистка раствором трикальцийфосфата, очистка горячим раствором карбоната калия, щелочная очистка.
- ▶ Наиболее распространена на химических и нефтеперерабатывающих заводах очистка при помощи растворов моноэтаноламинов и диэтаноламинов.

Подготовка газов к переработке

Осушка газов 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 охладить до температур ниже 0°C , это может привести к забиванию льдом аппаратуры и трубопроводов. Следует также принимать во внимание способность углеводородов и некоторых других газов образовывать с водой кристаллогидраты, которые представляют собой нестойкие комплексные соединения молекул газа и воды. Кристаллогидраты появляются в трубопроводах и аппаратах при температурах ниже 15°C и имеют вид серой, похожей на лед, массы.

- ▶ Показателем влагосодержания газов на практике является точка росы. При охлаждении газа ниже температуры точки росы водяной пар, содержащийся в газах, конденсируется и выпадает в виде «росы».
- ▶ Для осушки газа применяют *твердые и жидкие поглотители*, которые должны отвечать следующим требованиям: высокая влагоемкость, т. е. способность поглощать возможно больше влаги на единицу массы или объема поглотителя; хорошая регенерируемость; большой срок службы; невысокая стоимость и простота получения. Наилучшим сочетанием этих качеств из числа твердых поглотителей обладают активный оксид алюминия, силикагель, синтетические цеолиты, а из жидких поглотителей - диэтиленгликоли и триэтиленгликоли.

Способы разделения газовых смесей

Для разделения смеси газов на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки технические фракции применяются следующие процессы:

- ▶ Конденсация - первая стадия разделения газов. С помощью конденсации газ превращается в двухфазную систему, которую затем механически разделяют на газ и жидкость. В качестве охлаждающего агента используют воду или воздух. Чтобы увеличить число конденсирующихся компонентов необходимо понизить температуру конденсации. Этого добиваются, применяя в качестве охлаждающих агентов испаряющийся аммиак, хладон, этан, пропан.
- ▶ Компрессия применяется в схемах разделения газов совместно с конденсацией. При повышении давления газов создаются наиболее благоприятные условия конденсации углеводородов.
- ▶ Абсорбция - это процесс поглощения отдельных компонентов газа жидкостью (абсорбентом), вступающей с ним в контакт. Эффективность абсорбции зависит от температуры; давления, при котором проводится процесс; физико-химических свойств газа и применяемого абсорбента; скорости движения абсорбируемого газа, количества подаваемого абсорбента.
- ▶ Адсорбционный метод разделения газов мало распространен в промышленности. Он основан на способности некоторых твердых веществ с развитой поверхностью (активного угля, силикагеля и др.) избирательно поглощать различные компоненты газа. Твердые адсорбенты более интенсивно поглощают тяжелые углеводороды. Подобрав определенный режим адсорбции, можно получить достаточно сухой газ.
- ▶ Ректификация является завершающей стадией разделения газовых смесей. Поскольку разделение на компоненты смеси газов проводить затруднительно на ректификацию подают жидкость, выделенную из газа конденсационно-компрессионным или абсорбционным методом. Особенность ректификации сжиженных газов - необходимость разделения очень близких по температуре кипения продуктов и получения товарных продуктов высокой степени чистоты.

На газофракционирующих установках (ГФУ) эти процессы комбинируются в различных сочетаниях.

Типы газофракционирующих установок

ГФУ подразделяются:

- ▶ по типу перерабатываемого сырья (на установки предельных и непредельных газов);
- ▶ по типу применяемой схемы извлечения целевых компонентов из газов (на конденсационно-компрессионно-ректификационного и абсорбционно-ректификационного типа).

Сырье и продукты газофракционирующих установок

Установка ГФУ

Сырье: газы, содержащие предельные углеводороды.

При переработке предельных углеводородов получают продукты:

- ▶ - этановая фракция (сырье пиролиза, хладагент на установках депарафинизации масел);
- ▶ - пропановая фракция (сырье пиролиза, хладагент для многих технологических установок, бытовой сжиженный газ);
- ▶ - изобутановая фракция (сырье для производства синтетических каучуков);
- ▶ - бутановая фракция (сырье для производства синтетического каучука, сырье пиролиза, компонент сжиженного бытового газа, добавка к автомобильному бензину для придания ему требуемого давления паров);
- ▶ - изопентановая фракция (сырье для производства изопренового каучука, компонент высокооктановых бензинов);
- ▶ - пентановая фракция (сырье для процессов изомеризации и пиролиза).

Сырье и продукты газофракционирующих установок

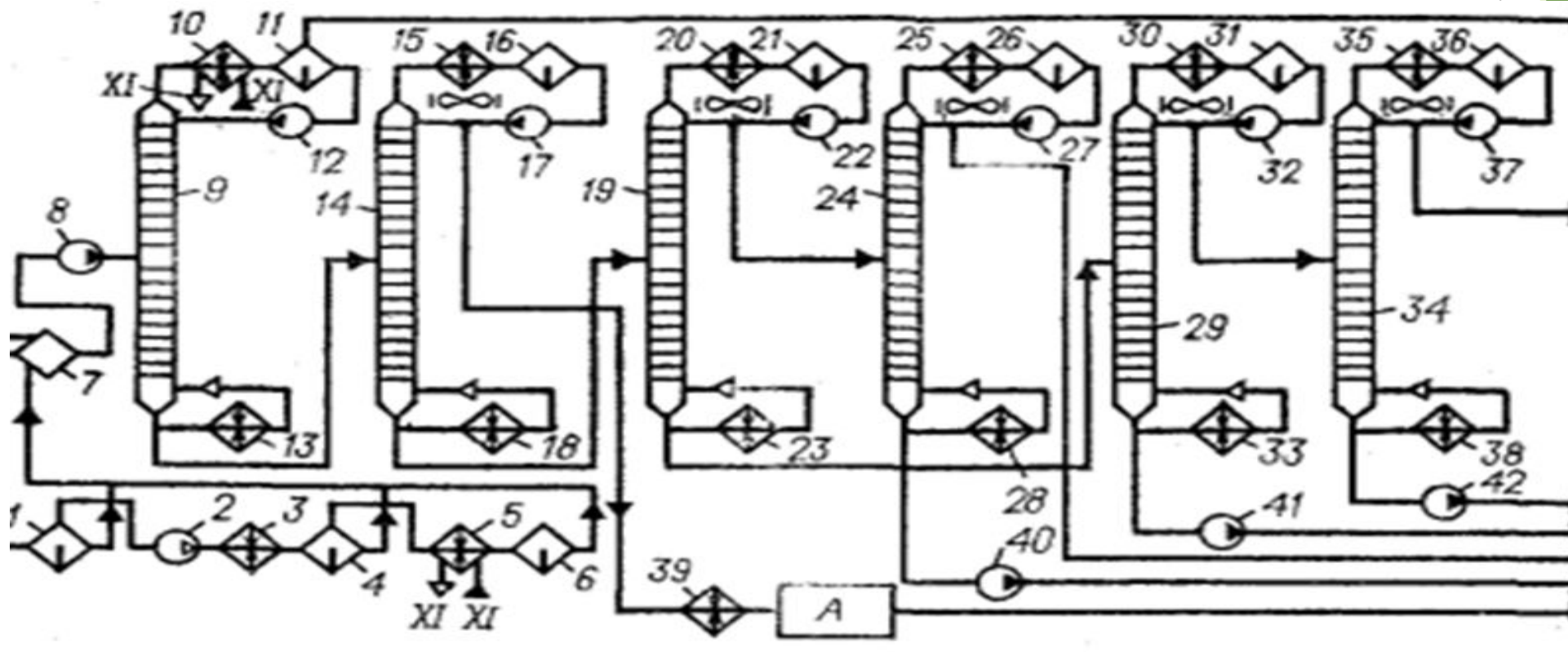
Установка АГФУ

Сырье: газы, содержащие непредельные углеводороды.

Из газов, содержащих непредельные углеводороды, выделяются следующие фракции:

- ▶ - пропан-пропиленовая фракция (сырье для производства полимер-бензина, фенола и ацетона, синтетических моющих средств, бутиловых спиртов);
- ▶ - бутан-бутиленовая фракция (сырье установок алкилирования и полимеризации, используется в производстве синтетических каучуков, присадок к маслам и т. д.).

Технологическая схема ГФУ конденсационно-компрессионно-ректификационного типа



1, 4, 11 — сепараторы; 2, 6, 8, 12, 17, 22, 27, 32, 37, 40—42 — насосы; 3, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 — конденсаторы-холодильники; 7, 16, 21, 26, 31, 36 — емкости; 9, 14, 19, 24, 29, 34 — колонны; 13, 18, 23, 28, 33, 38 — кипятильники; 39 — холодильник; 4 — блок очистки;

I — газ установок первичной перегонки нефти; II — головка стабилизации установок первичной перегонки; III — головка стабилизации каталитического риформинга; IV — пропан; V — изобутан; VI — бутан; VII — изопентан; VIII — пентан; IX — газовый бензин (Се и выше); X — сухой газ; XI — аммиак.

ОПИСАНИЕ

Сырьем ГФУ служат: газ с установок первичной перегонки и головки стабилизации с установок каталитического риформинга и первичной перегонки.

Газ с установок первичной перегонки через сепаратор 1 подается на сжатие компрессором 2. При сжатии газ нагревается до 120 °С. Сжатый газ затем конденсируется в водяном конденсаторе-холодильнике 5 и в конденсаторе-холодильнике 5, охлаждаемом испаряющимся аммиаком. В 3 охлаждение и конденсация заканчивается при 40 °С, а в 5 — при 4 °С. В сборнике 7 к газовому конденсату присоединяют головки стабилизации. Полученную смесь насосом 8 подают на ректификацию.

В блоке ректификации из сырья сначала удаляют метан и этан. Удаление происходит в колонне-деэтанизаторе 9, которая работает в режиме неполной конденсации. Аммиачный конденсатор-холодильник 10 охлаждает верхний погон колонны до 0 °С, конденсирующаяся часть используется в качестве орошения, а балансовое количество выводится из рефлюксной емкости 11.

Деэтанизированная фракция из колонны 9 поступает в депропанизатор 14, верхним продуктом, которого является пропан, а нижним — депропанизированная фракция. Верхний продукт после конденсации в воздушном конденсаторе-холодильнике 15 и охлаждения в конечном холодильнике 20 выводится с установки, предварительно пройдя щелочную очистку. Нижний продукт из депропанизатора 14 самотеком поступает в дебутанизатор 19,

Ректификатом колонны 19 является смесь бутана и изобутана, а остатком — дебутанизованный легкий бензин. Ректификат конденсируется в конденсаторе-холодильнике 20, а затем подается на разделение в бутановую колонну 24. Остаток из колонны 19 переходит в депентанизатор 29.

Бутановая колонна служит для разделения смеси бутанов на нормальный бутан и изобутан, а колонна 29 — для отделения от легкого бензина пентанов, которые затем в колонне 34 делятся на изопентан (отбирается с верха) и пентан. Нижний продукт 29 — газовый бензин (фракция C_6 и выше).

Применение описанной схемы для газов, богатых метаном, нецелесообразно, поскольку в рефлюксной емкости деэтанизатора вследствие высокого парциального давления метана не удастся обеспечить даже частичную конденсацию газа. Деэтанизатор будет работать неэффективно. Газы, богатые метаном, разделяются на установках абсорбционно-ректификационного типа.