

**Приклад технологічної розробки
ВСТАНОВЛЕННЯ З ВИРОБНИЦТВА МЕТАНОЛУ З ПОПУТНОГО
НАФТОВОГО ГАЗУ потужністю 10 тис.т/рік 2014 р.**

Вступ

1. Основні технологічні стадії
 - 1.1. Введення попутного нафтового газу на Установку метанолу М-10 та його розподіл
 - 1.2. Компресія попутного нафтового газу
 - 1.3. Сіроочищення попутного нафтового газу
 - 1.4. Конверсія попутного нафтового газу
 - 1.4.1. Предріформінг
 - 1.4.2 Риформінг
 - 1.5. Охолодження конвертованого газу
 - 1.6. Компресія конвертованого газу та циркуляційного газу
 - 1.7. Синтез метанолу-сирцю
 - 1.8. Ректифікація метанолу-сирцю
 - 1.9. Відпарювання технологічного конденсату
2. Принципова схема
3. Матеріально-тепловий баланс
4. Перелік та характеристика основного обладнання

Вступ

При розробці нафтових родовищ із свердловин виділяється попутний нафтовий газ (ПНГ), що представляє суміш різних газоподібних вуглеводнів, розчинених у нафті.

Для віддалених районів нафтовидобутку проблема утилізації попутного нафтового газу вельми гостро. У переважній більшості випадків попутний газ спалюється на смолоскипах.

Тим часом попутний нафтовий газ є сировиною для хімічних технологій. Вирішенням проблеми утилізації попутного нафтового газу можуть стати блочно-модульні установки виробництва метанолу невеликої потужності, що застосовується як інгібітор гідратуутворення на газових родовищах.

Технологія виробництва метанолу є добре освоєним промисловим процесом. Світове виробництво метанолу становить близько 80 млн. т/рік та має тенденцію сталого зростання.

Установка метанолу потужністю 10 тис.т/рік (М-10) виконана в блочно-модульному виконанні.

Витрата попутного нафтового газу становить 860 нм³/т метанолу-ректифікату. ОСНОВНІ ТЕХНОЛОГІЧНІ СТАДІЇ

Виробництво метанолу складається з наступних основних стадій:

- введення попутного нафтового газу на Установку метанолу М-10 та його розподіл;
- компресія попутного нафтового газу;
- сіроочищення попутного нафтового газу;
- конверсія попутного нафтового газу передбачена у два щаблі:
 - адіабатичний предриформінг у реакторі предриформінгу на нікелевому каталізаторі;
 - парова конверсія метану в трубчастій печі на нікелевому каталізаторі з утилізацією тепла димових газів на нагрівання технологічних потоків;
- охолодження конвертованого газу з використанням тепла на отримання пари та нагрівання технологічних потоків;
- компресія конвертованого газу та циркуляційного газу;
- синтез метанолу-сирцю за циркуляційною схемою;
- ректифікація метанолу-сирцю;
- відпарювання технологічного конденсату.

1.1 Введення попутного нафтового газу на Установку метанолу М-10 та його розподіл

Попутний нафтовий газ (ПНГ) надходить на межу Установки метанолу М-10 з тиском 0,41 МПа (4,2 кГ/см²) хат. та температурою 20°C. ПНГ проходить фільтр-сепаратор F 1011, де очищається від рідкої фази та пилу, після чого з тиском 0,29 МПа (3,0 кГ/см²) надм. та температурою 20°C розподіляється на:

- основний технологічний потік (всмоктування компресора К 2101);
- паливо в трубчасту піч риформінгу (до підігрівача паливного газу Е 2307).

1.2 Компресія попутного нафтового газу

Для стиснення попутного нафтового газу до тиску 2,65 МПа (27,1 кГ/см²) надм. При якому ведеться процес підготовки газу, передбачено поршневий компресор К 2101 з електроприводом. Стиснення ПНГ до заданого тиску здійснюється у два щаблі. Міжступеневе охолодження газу, що компримується, передбачено в холодильнику з повітряним охолодженням з подальшим відділенням вологи в сепараторі (комплектна поставка компресора К 2101).

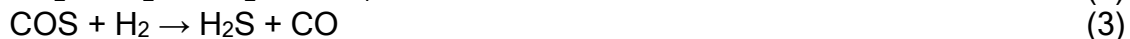
1.3 Сероочистка попутного нефтяного газу

Для даного Базового проекту прийнято, що в попутному нафтовому газі містяться такі сірчисті сполуки: сірководень H_2S , меркаптан RSH , сульфід R_2S , дисульфід R_2S_2 , сірковуглець CS_2 , тіофен тощо. Загальний вміст сірки у попутному нафтовому газі, що надходить на Установку метанолу М-10 прийнято 8 мг/нм^3 . Можливий короткочасний піковий загальний вміст сірки до 20 мг/нм^3 .

Сірсполуки призводять до отруєння каталізаторів, що застосовуються у виробництві метанолу, як на стадії конверсії вихідного газу, так і на стадії синтезу метанолу. Крім того, сірчисті з'єднання викликають корозію апаратів та трубопроводів, а також погіршують якість продукції.

Допустимий вміст загальної сірки в синтез-газі, що надходить у цикл синтезу метанолу на низькотемпературному каталізаторі, що містить мідь, становить не більше $0,06 \text{ мг/нм}^3$, що відповідає вмісту сірчистих сполук у вихідному газі після сіроочищення не більше $0,20 \text{ мг/нм}^3$ з урахуванням збільшення обсягу газу у процесі конверсії.

Сірководень легко видаляється, поглинаючись окисом цинку. Тому очищення ведеться гідруванням сірчистих сполук надлишком водню з утворенням сірководню. Як водневмісний газ використовується продувний газ відділення синтезу метанолу. Вміст водню у суміші підтримується $6 \div 8\%$ об. Процес гідрування протікає за наступними реакціями:



Процес адсорбції сірководню окисом цинку протікає за наступними реакціями:



Як каталізатор гідрування сірчистих сполук і поглинач сірководню в даній технологічній схемі застосований комбінований каталізатор/поглинач (каталізатор біфункціонального типу). Біфункціональний каталізатор є оксидами цинку, молібдену і міді.

Реакція поглинання сірководню окисом цинку, що міститься в комбінованому каталізаторі, необоротна, тому при насиченні каталізатора сіркою до 30% від загальної ваги необхідна його заміна на свіжий.

Процес сіроочищення ведеться при температурі $310 - 320^\circ\text{C}$ та тиску $2,63 \text{ МПа}$ ($26,8 \text{ кг/см}^2$) надм.

Після очищення від сіроз'єднань попутний нафтовий газ з температурою 280° з тиском $2,53 \text{ МПа}$ ($25,8 \text{ кг/см}^2$) надм. подається у вузол змішування пар/газ у відділення риформінгу і далі процес конверсії.

1.4 Конверсія попутного нефтяного газу

Для отримання конвертованого газу (синтез-газу) заданого складу, необхідного для синтезу метанолу після очищення газу від сірки проводиться конверсія попутного нафтового газу з отриманням оксидів вуглецю і водню в певному співвідношенні.

Спосіб конверсії визначається технологією синтезу метанолу, техніко-економічними міркуваннями, а також географічними умовами будівництва. Для цієї установки виробництва метанолу, враховуючи суворі умови Півночі обрано схему, спрощену з підготовки газу - без використання кисню - парова каталітична конверсія метану і вуглеводнів, які у попутному нафтовому газі.

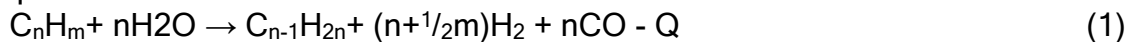
Парова конверсія метану та вуглеводнів передбачена у два ступені:

- адіабатичний предриформінг при тиску $2,44 \text{ МПа}$ ($24,9 \text{ кг/см}^2$) хат. та температурі 520°C у реакторі предриформінгу на нікелевому каталізаторі;

- парова конверсія метану (риформінг) при тиску $2,21 \text{ МПа}$ ($22,5 \text{ кг/см}^2$) надм. та температурі 900°C (на виході з реакційних труб) у трубчастій печі на нікелевому

каталізаторі.

Парова конверсія вищих вуглеводнів та метану описується такими рівняннями реакцій:



Вищі вуглеводні конвертуються відповідно до реакції (1), реакції (2) ÷ (4) близькі до рівноваги.

1.4.1 Предриформінг

Процес адіабатичного предриформінгу здійснюється в реакторі на нікелевому каталізаторі при тиску 2,44 МПа (24,9 кГ/см²) хат. і температурі 520°C, де пара реагує з газоподібними вуглеводнями (переважно з вищими вуглеводнями та частково метаном). При цьому утворюється конвертований газ, що містить H₂, CO, CO₂, CH₄ і H₂O.

Температура на вході в апарат передриформінгу має бути не більше 520°C. Вищі температури викликають завуглецювання каталізатора. Низькі робочі температури знижують швидкість реакції і можуть призвести до проскоку вищих вуглеводнів у піч первинного риформінгу.

Співвідношення пар/газ на вході в передриформінг реактор необхідно підтримувати на рівні 3,4.

Вміст вищих вуглеводнів у частково конвертованому газі після реактора предриформінгу становить не більше 0,003% об. у перерахунку на сухий газ.

Вміст метану у частково конвертованому газі на стадії предриформінгу знижується від 73,4% об. до 62,5% про. у перерахунку на сухий газ.

Переваги застосування стадії адіабатичного предриформінгу:

- дозволяє додатково зняти тепло димового газу на нагрівання парогазової суміші в конвекційній зоні трубчастої печі риформінгу,
- збільшення терміну служби каталізатора риформінгу у трубчастій печі.

Крім цього, прийнята технологія конверсії попутного нафтового газу з вмістом крім метану вищих вуглеводнів дозволяє значно знизити витрату газу на паливо в порівнянні зі схемами, де процес конверсії ведеться тільки в трубчастій печі, а також скоротити габарити трубчастої печі.

1.4.2 Риформінг

Подальша конверсія метану водяною парою здійснюється в реакційних трубах трубчастої печі в присутності нікелевого каталізатора при тиску 2,21 МПа (22,5 кГ/см²) надм. та температурі 900°C на виході з реакційних труб.

Конверсія метану йде зі збільшенням обсягу та з поглинанням тепла (процес є ендотермічним).

Склад конвертованого газу на виході з печі риформінгу визначається станом рівноваги за умов виходу з реакційних труб (температурою, тиском), а також складом вихідної суміші.

Вміст метану після трубчастої печі становить 2,38% об. у перерахунку на сухий газ.

Примусова тяга в топковому просторі трубчастої печі створюється за допомогою димососа К 2301, що подає димовий газ до димової труби Х 2301.

Необхідне тепло для процесу конверсії підводиться через стінки реакційних труб риформінгової печі за рахунок спалювання паливного газу в ярусних пальниках печі з природною подачею повітря.

Як паливний газ використовуються:

- при пуску - паливний попутний нафтовий газ;
- при нормальному технологічному режимі - суміш продувних та танкових газів відділення синтезу метанолу та паливного попутного нафтового газу.

Тепло димових газів використовується:

- на нагрівання технологічного газу в підігрівачі Е 2302;
- на нагрівання парогазової суміші в підігрівачі Е 2301;
- на перегрів пари середнього тиску в перегрівачі Е 2303;
- на нагрівання попутного нафтового газу в підігрівачі Е 2304;
- на перегрів пари низького тиску в перегрівачі Е 2305;
- = на виробництво пари низького тиску в котлі-утилізаторі Е 2306;
- на нагрівання паливного газу в підігрівачі Е 2307.

1.5 Охолодження конвертованого газу

Конвертований газ після стадії риформінгу охолоджується від температури 900°C до 30°C.

Тепло конвертованого газу використовується:

- на виробництво пари середнього тиску в котлі-утилізаторі Е 2308;
- на нагрівання поживної води в підігрівачі Е 2401;
- = на нагрівання демінералізованої води у підігрівачі Е 2402.

Остаточо конвертований газ охолоджується до температури 30°C у холодильнику з повітряним охолодженням ЕА 2401.

Технологічний конденсат, виділений при охолодженні конвертованого газу містить розчинені при конденсації газу (H_2 , CO_2 , CH_4), а також аміак, органічні домішки.

Технологічний конденсат, виділений при охолодженні конвертованого газу, суміші з технологічним конденсатом з міжступеневих сепараторів компресора конвертованого газу подається на стадію відпарювання технологічного конденсату для очищення від розчинених газів і домішок.

Охолоджений конвертований газ з температурою 30°C та тиском 2,01 МПа (20,5 кГ/см²) надм. надходить на всмоктування компресора конвертованого газу К 3101.

1.6 Компресія конвертованого газу й циркуляційного газу

Для стиснення конвертованого газу від тиску 2,01 МПа (20,5 кГ/см²) надм. до тиску 7,45 МПа (76 кГ/см²) надм. і подачі його в цикл синтезу метанолу на всмоктування циркуляційного компресора К 3201 передбачений поршневий компресор К 3101 з електроприводом. Стиснення конвертованого газу до заданого тиску здійснюється у два щаблі. Міжступеневе охолодження конвертованого газу передбачено в холодильниках з повітряним охолодженням з наступним відділенням вологи в сепараторах після кожного ступеня компресора (комплектна поставка компресора К 3101).

Стиснення циркуляційного газу циклу синтезу метанолу від тиску 7,45 МПа (76 кГ/см²) надм. до тиску 7,65 МПа (78 кГ/см²) надм. здійснюється поршневим циркуляційним компресором К 3201 з електроприводом.

1.7 Синтез метанолу-сирцю

Синтез метанолу здійснюється послідовно в двополочному реакторі R 4101 радіального типу за циркуляційною схемою.

У реакторі синтезу на низькотемпературному каталізаторі, що містить мідь, при тиску 7,35 ÷ 7,65 МПа (75,0 ÷ 78,0 кГ/см²) надм. та температурі 210 ÷ 240°C відбувається взаємодія оксидів вуглецю та водню з утворенням метанолу.

Кожна полиця реактора являє собою вертикальний циліндричний апарат, в якому каталізатор розташований у внутрішньому кошику з перфорованими стінками. Між корпусом та кошиком передбачений кільцевий зазор, яким газ проходить в шар каталізатора від периферії до центру і виводиться через центральну перфоровану трубу.

Процес одержання метанолу описується наступними реакціями:



Реакції утворення метанолу (1), (2) оборотні та супроводжуються великим виділенням тепла.

Крім основних реакцій на каталізаторі, що містить мідь, протікає ряд побічних реакцій, які призводять до утворення простих і складних ефірів, кетонів, альдегідів, вищих спиртів.

Ступінь перетворення вихідної сировини на метанол за один прохід над каталізатором невелика, тому процес ведуть за принципом замкненого циркуляційного контуру. Циркуляцію газу забезпечує компресор К 3201.

У міру зниження активності каталізатора циркуляцію газу збільшують для забезпечення високого ступеня виділення метанолу.

Свіжий (конвертований газ) містить невелику кількість інертних газів. Для запобігання накопиченню інертних газів у циклі синтезу частина газу виводиться з циклу у вигляді продування.

Вміст домішок у метанолі-сирці залежить від складу свіжого конвертованого газу та циркуляційного газу, а також умов ведення процесу: температури, тиску, об'ємної швидкості.

При нормальній експлуатації відділення синтезу метанолу утворення твердих опадів (парафінів) не відбувається. При строгому дотриманні встановлених норм технологічного режиму кількість парафінів настільки мала, що вони не перешкоджають нормальному перебігу процесу синтезу метанолу.

Вміст метанолу в органічній частині метанолу-сирцю становить 84,7% мас. Вміст води в метанолі-сирцю за даною технологічною схемою становить 15 % мас., інше домішки та розчинені гази.

Вплив тиску

Підвищення тиску синтезу метанолу веде до усунення рівноваги реакцій (1), (2) у бік збільшення утворення метанолу.

Особливістю мідь містять каталізаторів, що застосовуються для синтезу метанолу є їх здатність забезпечувати високий вихід метанолу при відносно низьких температурах 210 - 260°C під тиском 5,0 ÷ 9,0 МПа (50,0 ÷ 90,0 кг/см²) надм.

Підвищена активність каталізатора при таких низьких температурах забезпечує проведення процесу синтезу метанолу під тиском 5,0 ÷ 9,0 МПа (50,0 ÷ 90,0 кг/см²) надм. з високою швидкістю.

Вплив температури

Підвищення температури прискорює реакції (1) (2), але знижує рівноважну концентрацію метанолу. Температура 210 - 260°C (до 270°C на кінець кампанії) є оптимальною температурою процесу синтезу для каталізатора, що містить мідь.

Вплив домішок

Сірсполуки призводять до отруєння мідь містить каталізатора.

Допустимий вміст загальної сірки в конвертованому газі (синтез-газі),

що надходить до циклу синтезу метанолу не повинно перевищувати 0,06 мг/нм³.

Каталізатор синтезу також отрується хлором, миш'яком, фосфором, тому ці домішки повинні бути повністю відсутні в синтез-газі. Максимально допустимий вміст аміаку у синтез-газі не повинен перевищувати 10 мг/нм³.

Для отримання продукту метанол-ректифікату, що відповідає вимогам ГОСТ 2222-95, передбачена стадія ректифікації метанолу-сирцю.

1.8 Ректифікація метанола-сырца

Метанол-сырець містить органічні домішки (вищі спирти, вуглеводні), воду, розчинені гази та незначну кількість легколетючих домішок (альдегіди, кетони, диметиловий ефір).

Процес ректифікації призначений для видалення зазначених домішок з метанолу-сырцю та виділення готового продукту - метанолу-ректифікату.

Виділення метанолу-ректифікату відбувається у дві стадії: попередня ректифікація та основна ректифікація.

На стадії попередньої ректифікації метанолу-сырцю відганяються легколетючі домішки: альдегіди, кетони, диметиловий ефір, розчинені гази CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂.

Режим роботи колони попередньої ректифікації наступний:

	Температура	Тиск
Верх колони	н/б 78°C	н/б 0,08 МПа (0,8 кг/см ²) надм.
Низ колони	80 ÷ 88°C	н/б 0,12 МПа (1,2 кг/см ²) надм.

На стадії основної ректифікації метанолу після попередньої ректифікації виділяються високо киплячі домішки: вищі спирти, вуглеводні, відокремлюється вода. Режим роботи колони основної ректифікації:

	Температура	Давление
Верх колони	н/б 78°C	0,075 МПа (0,76 кг/см ²) надм.
Низ колони	115 ÷ 128°C	0,17 МПа (1,7 кг/см ²) надм.

Як джерело тепла процес ректифікації використовується пар низького тиску.

На даному етапі розробки Базового проекту технологічна схема та обладнання стадії ректифікації не розробляється.

1.9 Відпарювання технологічного конденсату

Технологічний конденсат, що утворюється при охолодженні конвертованого газу, містить розчинені при конденсації гази і домішки такі як аміак і органічні домішки. Відпарювання технологічного конденсату призначене для видалення з конденсату зазначених домішок та розчинених газів.

Очищення технологічного конденсату від розчинених газів і домішок здійснюється за допомогою відпарювання гострим паром низького тиску 0,34 МПа (3,5 кг/см²) надм.

Процес відпарювання здійснюється у колоні насадочного типу. На насадці з кілець Рашига відбувається тепломасообмін між технологічним конденсатом, що надходить зверху колони і гострим паром, який подається протитечією з нижньої частини колони. В результаті тепломасообміну домішки переходять у газову фазу та видаляються з колони у вигляді відпарного газу.

Відпарний газ, що містить пари води, CO₂, аміак та сліди органічних речовин, скидається в атмосферу через свічку.

Очищений технологічний конденсат після охолодження до температури 40°C подається на встановлення приготування демінералізованої води.

2. Принципиальная схема

H101 трібчатая піч конверсії
R101 реактор сіркоочищення
R102 реактор передрифформінга
K101 компресор попутного газу

E101 водяний після 1ст. E102-1,2 котел-утилізатор
E103 підігрівач
ВДЕ104 підігрівач демводи

E105 водяний холодильник
D101 парозбірник НД
D102 парозбірник ВД
D103 деаератор

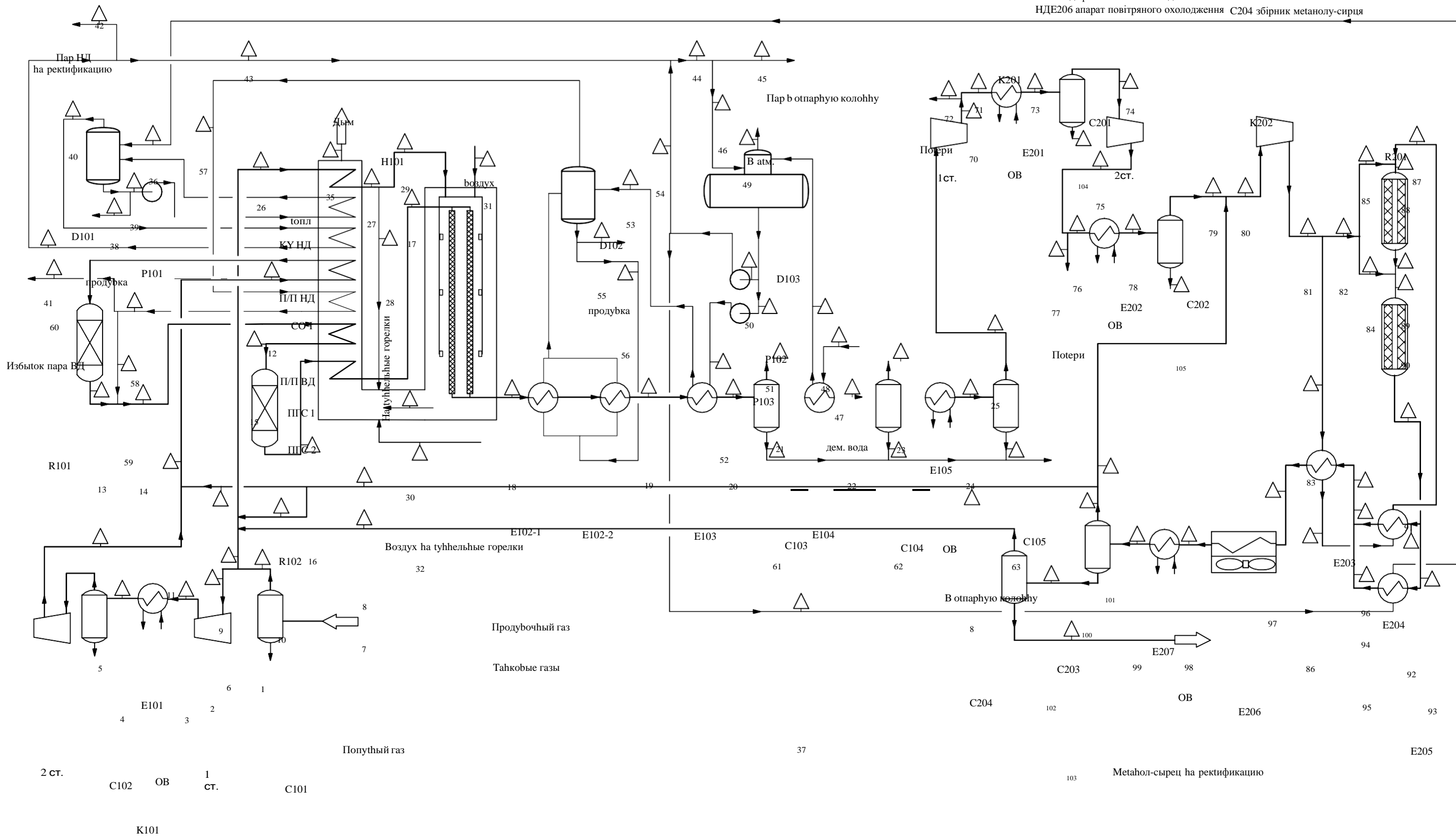
C101 сепаратор
C102 сепаратор
C103 сепаратор
C104 сепаратор

C105 сепаратор
P101
P102 насос живильної води
P103 насос живильної води

R201 радіальний реактор синтезу
K201 компресор синтез-газу
K202 компресор циркуляційного газу
E201 вод. холодильник після 1ст.

E202 вод. холодильник після 2ст.
E203 рекуперативний теплообмінник
E204 рекуперативний теплообмінник
E205 підігрівач живильної води
НДЕ206 апарат повітряного охолодження

E207 водяний холодильник-конденсатор
C201 сепаратор
C202 сепаратор
C203 сепаратор метанолу-сирця
C204 збірник метанолу-сирця



Приципова схема установки отримання метанолу 10 тыс. т/год (стадії підготовки газу й синтезу метанолу)

3. Матеріально-тепловий баланс

Надається за запитом

4. Перелік та характеристика основного обладнання

№ п/п	Позиція за схемою	Найменування обладнання, кількість	Матеріал*	Характеристика й умови роботи*
Компресія та очищення від сірчистих сполук попутного газу.				
1	V 1101	Сепаратор попутного нафтового газу		
2	K 2101	Компресор попутного нафтового газу з електричним приводом, 1 шт.		
3	E 2101	Холодильник після 1 ступеню компресора K 2101, 1шт.		
4	V 2101	Сепаратор після 1 ступеню компресора K 2101		
5	R 2201	Реактор сіркоочищення, 1 шт.		
Парова конверсія та утилізація тепла конвертованого й димових газів.				
6	R 2301	Реактор передриформінга, 1 шт.		
7	H 2301	Трубчаста піч риформінга, 1 шт.		
8	E 2301	Підігрівач парогазової суміші 1 ступеню, 1 шт.		
9	E 2302	Підігрівач парогазової суміші 2 ступеню, 1 шт.		
10	E 2303	Перегрівач пари високого тиску, 1 шт.		
11	E 2304	Підігрівач попутного газу		
12	E 2305	Перегрівач пара низького тиску, 1 шт.		
13	E 2306	Котел-утилізатор пара низького тиску, 1 шт.		
14	E 2307	Підігрівач паливного газу, 1шт.		
15	V 2501	Парозбірник низького тиску		
16	V 2502	Парозбірник високого тиску		
17	V 6201	Деаератор		
18	P2501/AB	Циркуляційний насос парозбірника низького тиску		
19	P6101/AB	Насос флегми відпарної колони		
20	P6201/AB	Насос живильної води низького тиску		

№ п/п	Позиція за схемою	Найменування обладнання, кількість	Матеріал*	Характеристика й умови роботи*
21	P6202/AB	Насос живильної води високого тиску		
22	E 2401	Котел-утилізатор пара високого тиску		
23	E 2402	Підігрівач живильної води високого тиску		
24	E 2403	Підігрівач демінералізованої води		
25	E 2404	Водяний холодильник конвертованого газу		
26	V 2401	Сепаратор конвертованого газу №1		
27	V 2402	Сепаратор конвертованого газу №2		
28	V 2403	Сепаратор конвертованого газу №3		
29	C 6101	Колона відпарки технологічного конденсату		
30	E 6101	Холодильник-конденсатор відпарної колони		
31	V6101	Сепаратор випару відпарної колони, 1 шт.		
32	K 2301	Димосос, 1 шт.		
33	K 3101	Компресор конвертованого газу з електропривідом, 2-ступінчастий. 1 шт.		
34	K 4201	Компресор циркуляційного газу с електропривідом		
35	R 4101	Реактор синтезу метанолу		
36	E 3101	Холодильник після 1 ступеню компресору K 3101, 1шт.		
37	E 3102	Холодильник після 2 ступеню компресору K 3101, 1шт.		
38	E 4101	Рекуперативний теплообмінник №1		
39	E 4102	Рекуперативний теплообмінник №2		
40	E 4103	Підігрівач живильної води ізького тиску, 1шт.		

№ п/п	Позиція за схемою	Найменування обладнання, кількість	Матеріал*	Характеристика й умови роботи*
41	Е 4104	Водяний холодильник-конденсатор метанолу-сирцю		
42	ЕА 4105	Холодильник-конденсатор з повітряним охолодженням		
43	V 3101	Сепаратор після 1 ступеню компресора К 3101, 1шт.		
44	V 3102	Сепаратор після 2 ступеню компресора К 3101, 1шт.		
45	V 4101	Сепаратор метанолу-сирцю, 1шт.		
46	V 4102	Збірник метанолу- сирцю, 1шт.		

** Надається за запитом*