

Казанский Федеральный Университет.

Кафедра технологии нефти, газа и углеродных материалов

Kazan Federal University.

Department of oil & gas technology and carbon materials

Изучение процессов получения сжиженного природного газа

Studying the processes of obtaining liquefied natural gas

Кемалов Руслан Алимович, Kemalov Ruslan Alimovich ¹

Кемалов Алим Фейзрахманович, Kemalov Alim Feizrakhmanovich ²

Аббас Халил Билал, Abbas Khalili Bilal ³

кандидат технических наук,

доцент кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов, профессор РАЕ ¹

заведующий кафедрой технологии нефти, газа и углеродных материалов,

профессор, академик РАЕН ²

аспирант кафедры технологии нефти, газа и углеродных материалов ³

Казань, Россия

УДК 66.074. Шифр научной специальности ВАК: 1.4.12. «Нефтехимия»

E-mail: kemalov@mail.ru, alim.kemalov@kpfu.ru

Аннотация: в статье изучены основные современные технологические и технические решения производства СПГ, рассмотрены идеальные процессы сжижения газов, реальные холодильные циклы, процессы входной сепарации, удаления кислых газов, глубокой осушки газа, исследована динамика охлаждения смесей компонентов природного газа.

Abstract: The article examines the main modern technological and technical solutions for LNG production, considers ideal gas liquefaction processes, real refrigeration cycles, processes of inlet separation, removal of acid gases, deep drying of gas, and studies the dynamics of cooling mixtures of natural gas components.

Ключевые слова: процессы сжижения и газов, использование СПГ, адсорбция, природный газ.

Keywords: liquefaction and gas processes, use of LNG, adsorption, natural gas

1. ВВЕДЕНИЕ (INTRODUCTION)

Комплекс производства СПГ является дорогостоящим и сложным технико-технологическим объектом. Эффективность его функционирования зависит от многих факторов: наличия достаточных ресурсов природного газа, технологических процессов подготовки и сжижения газа, расходных материалов для осуществления всех технологических процессов комплекса СПГ, места расположения производственного комплекса СПГ, назначения и требуемого качества СПГ.

На практике решение о строительстве комплекса СПГ в том или ином регионе принимается на основе анализа спроса на природный газ, наличия 157 ресурсной базы и квалифицированных кадров, доступа к технологиям и оборудованию, возможностям инвестирования.

При разработке проекта производственного комплекса СПГ необходимо учитывать различные характеристики региона: социально-экономическую, промышленную, климатическую. Оценка потенциального спроса на природный газ в отсутствие поставок по газопроводу позволяет рассчитать производительность установки СПГ. Качество сырьевого газа определяет выбор технологических процессов для подготовки и сжижения газа с получением заданного качества. Как отмечалось в предыдущих главах, термодинамические свойства углеводородных смесей, входящих в состав сырьевого газа, играют определяющую роль в выборе параметров технологических процессов комплекса СПГ.

Выбор технико-технологических решений будет определять эффективность эксплуатации и надежность производственного комплекса, а также, что немаловажно, конечную стоимость газа для потребителя.

2. ТЕРМИНЫ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ (TERMS AND DEFINITIONS)

Компримирование - это процесс повышения давления газа с помощью компрессора.

Природный газ - смесь углеводородов, преимущественно метана, с

небольшими примесями других газов, добываемая из осадочных горных пород Земли.

Хладагент - это такое вещество в холодильных машинах, которое способствует охлаждению объекта. Он обладает такими характеристиками, как низкая температура кипения и также испарения. Однако холодильный агент используется не только в бытовых холодильниках. Он также применяется в хорошо нам известных кондиционерах, спасающих нас от невыносимой жары в знойные летние дни. К примеру, в них используются такие хладагенты как R410A и R-407C

Холодильный цикл- обратные круговые термодинамические процессы, в результате которых теплота переходит от тела с меньшей температурой к телу с большей температурой за счёт затраты работы. Х. ц. используются в холодильных машинах, холодильно-газовых машинах

Адсорбция - Процесс поглощения газов, паров, веществ из раствора или газовой смеси поверхностным слоем жидкости или твердого тела — адсорбентом (активированным углем и др.), используемый в химической технике для разделения и очистки веществ.

Абсорбция- это один из способов осушки газа с применением жидкого реагента (диэтиленгликоля). Эта операция позволяет перед транспортировкой удалить из голубого топлива влагу

Осушка газа-технологическая операция, предшествующая транспорту газа по трубопроводу или низкотемпературному разделению газовых смесей на компоненты и т.д.

Арктический каскад - это технология сжижения газа с использованием климата Арктики.

3. ОБСУЖДЕНИЕ (DISCUSSION)

Основные современные технологические и технические решения производства СПГ

При проектировании и модернизации процессов производства СПГ

необходимо учитывать присутствие в газовой смеси азота и его влияние на состояние термодинамического равновесия системы, а также рассматривать и учитывать образование и условия равновесия трехфазной системы, что часто вызывает отклонения реальных термодинамических параметров системы от расчетных. Разработка и совершенствование технологических процессов производства СПГ, базируется на принципах термодинамики.

Идеальные процессы сжижения газов

С позиций термодинамики процесс сжижения природного газа представляет собой переход вещества из газообразного состояния в жидкое, который может осуществляться путем снижения температуры газа при постоянном давлении или путем повышения давления при постоянной температуре. При постоянной температуре и неизменном составе газа фазовый переход газ-жидкость за счет подвода или отвода теплоты парообразования (конденсации) означает изменение плотности и, следовательно, объема, занимаемого веществом. Процесс сжижения осуществляется путем охлаждения газов при постоянном давлении ниже критической температуры (ТК) и последующей конденсации за счет отвода теплоты парообразования (конденсации). Так как при температуре $T > T_K$ плотности жидкости и газа выравниваются, необходимо охлаждение газа ниже ТК для достижения такой области температур, при которой газ и жидкость могут сосуществовать.

Графическая интерпретация процесса сжижения газа представлена на рисунке 3.1

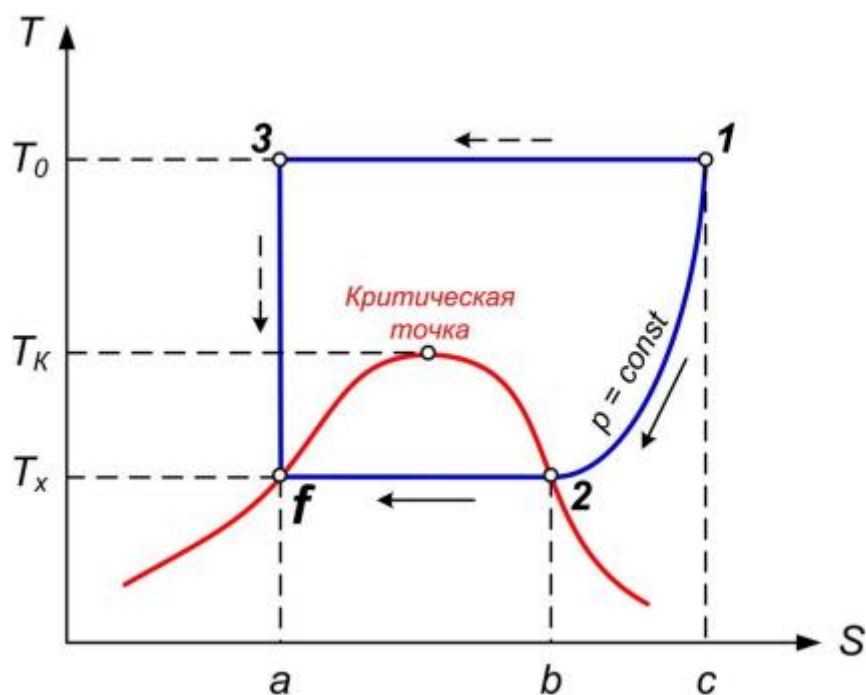


Рисунок 1 – Графическая интерпретация процесса сжижения газа

Теоретически рассматривают два способа сжижения газа при минимальных энергозатратах. При первом способе газ переводят в жидкое состояние с помощью последовательных процессов сжатия и расширения, совершаемых с самим газом. Газ первоначально сжимают в компрессоре при постоянной температуре $T=T_0$, а затем изоэнтропически расширяют в детандере до полной конденсации. Линия 1-3 на рисунке 3.1 соответствует изотермическому сжатию газа от давления p_1 до давления p_3 , а линия 3-f – изоэнтропическому расширению газа ($S=\text{const}$) от давления p_3 до давления p_f (пунктирные стрелки). Точка f на диаграмме соответствует состоянию насыщенной жидкости.

Минимальные затраты энергии, или минимальная удельная работа сжижения газа (l_{min}), равна разности работ, затраченной при изотермическом сжатии газа в компрессоре (IK) и произведенной расширяющимся газом при изоэнтропийном процессе расширения в детандере (ID):

$$l_{\text{min}} = IK - ID \quad (1)$$

Удельная работа компрессора при изотермическом сжатии газа определяется следующим выражением:

$$l_K = T_0(s_1 - s_3) - (h_1 - h_3) \quad (2)$$

Удельная работа, совершаемая при изоэнтропийном расширении газа в детандере:

$$l_D = h_3 - h_f \quad (3)$$

При условии равенства энтропий в точках 3 и f получаем окончательное выражение для минимальной удельной работы:

$$l_{\min} = T_0(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) \quad (4)$$

где: T_0 — температура окружающей среды;

s_1, s_f — удельные энтропии газа (в точке 1) и жидкости (в точке f);

h_1, h_f — удельные энтальпии газа и жидкости соответственно в точках 1 и f.

Второй способ сжижения газа – изобарный процесс при $p_1 = \text{const}$.

В этом случае необходим внешний источник охлаждения, которым сначала газ охлаждают до температуры начала конденсации, а затем конденсируют его, отнимая теплоту конденсации.

На диаграмме в координатах T-S процессу охлаждения газа до начала конденсации соответствует изобара 1-2, а конденсации газа – изотерма 2-f (сплошные стрелки).

Удельная теплота охлаждения:

$$q_{\text{охл}} = h_1 - h_2 \quad (5)$$

где h_1, h_2 – соответственно энтальпии газа в точках 1 и 2. Этому количеству теплоты на рисунке 2 соответствует площадь фигуры 1-2-b-c-1.

Удельная теплота конденсации:

$$q_{\text{конд}} = h_2 - h_f \quad (6)$$

где h_2, h_f – соответственно энтальпии газа в точках 2 и f. Теплоте конденсации соответствует площадь фигуры 2-f-a-b-2. Общее количество

теплоты, отводимой от единицы массы газа в процессе сжижения 1-2-f:

$$q_x = q_{\text{охл}} + q_{\text{конд}} = h_1 - h_f \quad (7)$$

Общее количество теплоты, отводимое от газа при его сжижении, соответствует площади фигуры 1-2-f-a-c-1 на рисунке 1.

В качестве внешнего источника охлаждения используют холодильные циклы.

Холодильный цикл – это установка, представляющая собой закрытый контур с циркулирующим рабочим веществом – хладагентом, – и включающая компрессор К, детандер Д и теплообменник Т (см. Рисунок). Если параметры системы в начале и в конце цикла (точка 1) неизменны, то цикл является полностью обратимым, или идеальным.

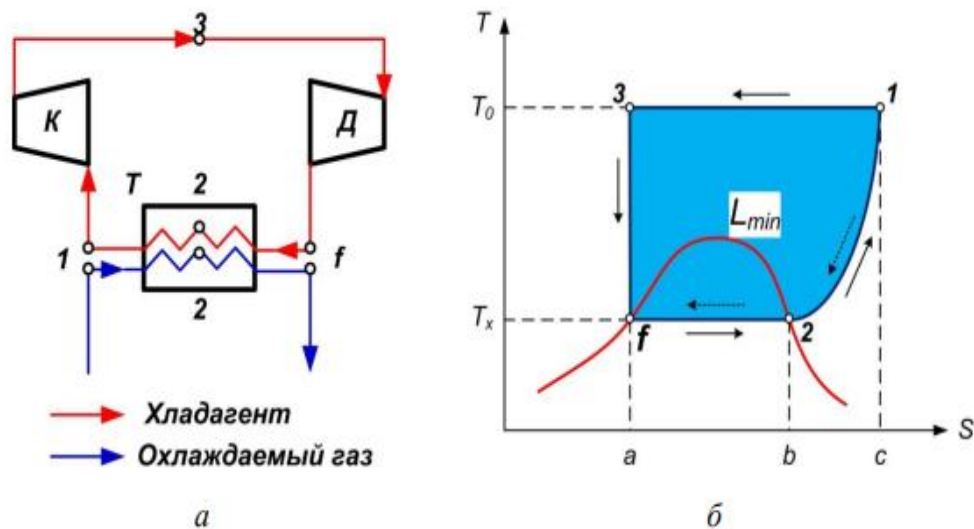


Рисунок 2 – Идеальный цикл сжижения газа:

а – принципиальная схема: К –компрессор, Д – детандер, Т – теплообменник;

б – цикл в диаграмме T-S

Хладагент последовательно изотермически сжимается в компрессоре К (линия 1-3), расширяется в детандере Д до состояния насыщенной жидкости (линия 3-f), испаряется (линия f-2) и нагревается (линия 2-1) в теплообменнике Т, а затем снова поступает в компрессор К. В теплообменнике Т охлаждаемый

газ и хладагент контактируют между собой через теплопередающую поверхность, причем на всем протяжении процесса 1-2-f хладагент и охлаждаемый газ имеют одинаковые параметры состояния. При этом охлаждение и конденсация газа происходит в направлении 1-2-f, а испарение и нагрев хладагента – в направлении f-2-1. Энергетический баланс идеального холодильного цикла:

$$l_K - l_D = q_K - q_x \quad (8)$$

где l_K – удельная работа компрессора; l_D – удельная работа газа при его расширении в детандере; q_K – удельная теплота, отводимая в окружающую среду 162 при сжатии газа в компрессоре; q_x – удельная теплота, отводимая от газа при его сжижении.

С учетом выражения (7), а также того, что

$$q_K = T_0(s_1 - s_3) \quad (9)$$

и $s_3 = s_f$, получаем уравнение для определения минимальной удельной работы сжижения газа с применением холодильного цикла:

$$l_{min} = l_K - l_D = T_0(s_1 - s_f) - (h_1 - h_f) \quad (10)$$

идентичное уравнению (4).

Графически на рисунке (2) минимальную работу l_{min} , необходимую для сжижения газа, характеризует площадь, ограниченная линией 1-3-f-2-1. В уравнениях (4) и (10) второе слагаемое характеризует удельное количество теплоты, необходимое для перевода охлаждаемого газа из состояния 1 в жидкую фазу в состоянии f.

Характерной особенностью идеального холодильного цикла сжижения газа является отвод тепла в две стадии: при снижении температуры от T_0 до T_x отводится теплота в количестве $(h_1 - h_2)$ (уравнение 3.5) и при постоянной температуре T_x отводится теплота конденсации $(h_2 - h_f)$ (уравнение б).

Аналогично подразумевается, что в теплообменнике Т теплота

подводится к хладагенту в две стадии: при повышении температуры от T_x до T_0 подводится теплота в количестве $(h_1 - h_2)$ и при постоянной температуре T_x подводится теплота, равная теплоте испарения жидкой фазы $(h_2 - h_f)$.

Анализ идеального цикла сжижения газа (Рисунок) показывает, что непрерывность отвода теплоты на участке 1-2 сначала на более высоких температурных уровнях, а далее при более низких температурах позволяет достичь минимальных энергозатрат. 163 Осуществление идеального цикла сжижения газа на практике невозможно, однако его сравнение с реальными циклами сжижения газа позволяет оценить эффективность последних. Величина минимальной работы идеального цикла для чистого метана, рассчитанная в работе, составляет $l_{min} = 1095,07$ кДж/кг.

В реальных циклах сжижения газов эффективность процессов значительно ниже, чем в идеальном цикле вследствие необратимости энергетических потерь в дроссельных устройствах и их конструкций, наличия гидравлических сопротивлений в трубопроводах и теплообменных аппаратах, различных теплоемкостей сжатого и расширенного хладагента в теплообменниках, теплообмена с внешней средой и других факторов. На практике повышение энергоэффективности реальных циклов возможно за счет выбора оптимальных параметров цикла сжижения на основе применения научных и инженерных решений в области технологических процессов, уменьшающих необратимость потерь энергии.

Реальные холодильные циклы

В реальных установках сжижения природного газа используют тот или иной из известных способов производства холода. Теоретические основы этих способов изложены в литературе по криогенной технике таких известных авторов, как П.Л. Капица, А.М. Архаров, Е.И. Микулин, В.М. Бродянский, других отечественных и зарубежных ученых. Для сжижения природного газа в промышленных условиях наибольшее распространение

получили холодильные циклы, использующие изохальпический (дросселирование) или изохтропический (расширение в детандере) способы производства холода. Реже встречаются холодильные циклы, построенные на расширении газа в адиабатной вихревой трубе, на процессе волнового расширения газа.

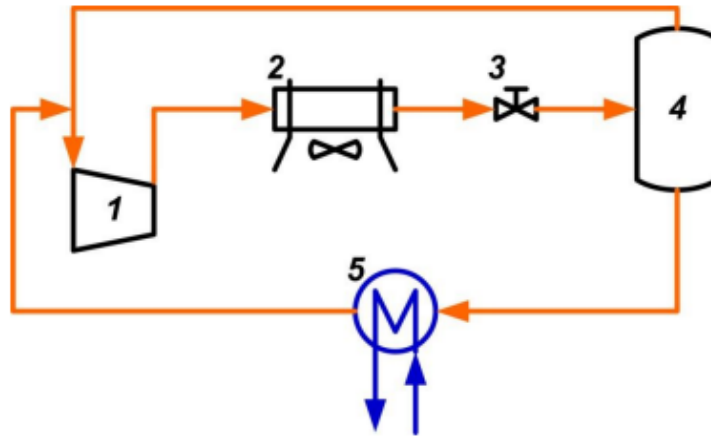


Рисунок 3 – Принципиальная схема простого дроссельного цикла
1 – компрессор; 2 – холодильник-конденсатор с внешним охлаждением; 3 – дроссель; 4 – сепаратор; 5 – теплообменник-испаритель для охлаждения сжижаемого газа

Простой замкнутый термодинамический дроссельный цикл (рисунок 3) был первым криогенным циклом, нашедшим применение в технике при расчетах и проектировании. Этот цикл широко используют и сейчас как в его первоначальном виде, так и в различных модификациях. Наконец, рассматриваемый цикл (в виде отдельной ступени с дросселированием) является неотъемлемой частью большинства современных криогенных установок.

Газ, сжатый в компрессоре 1 и охлажденный до температуры окружающей среды в конденсаторе 2, проходит через дроссель 3 (клапан Джоуля-Томсона), где при расширении его температура снижается. После дросселирования жидкая часть потока собирается в нижней части сепаратора 4, откуда далее подается в теплообменник-испаритель 5. В

теплообменнике жидкость охлаждает более теплое вещество, при этом нагреваясь и испаряясь. Вернувшись снова в газообразное состояние, рабочее тело вновь подается для сжатия в компрессор 1. Цикл замыкается. Выходящий с верха сепаратора паровой поток, возникший вследствие дросселирования, может подаваться как прямо на вход компрессора, так и в некоторых случаях смешиваться с потоком жидкости из сепаратора и направляться на линию расхода холода, тем самым добавляя в поток жидкости холод от парового потока.

Как процесс для производства холода, изоэнтропическое расширение в детандере термодинамически более эффективно, чем расширение в дроссельном вентиле. Схема простого детандерного цикла представлена на рисунке 4. Расширение сжатого газа в детандере происходит без обмена теплом с окружающей средой, и совершаемая при этом газом работа производится за счет его внутренней энергии, в результате чего газ охлаждается. При расширении газа в детандере достигается заметно больший эффект охлаждения, чем при дросселировании. Кроме того, отдача внешней работы детандером приводит к уменьшению общего расхода энергии в цикле. Различают открытые и закрытые детандерные циклы. На рисунке 4 показан закрытый детандерный цикл, в котором циркулирует отдельный поток хладагента. Открытые детандерные циклы используются по следующей схеме: поток газа при сжижении разделяется на две части, одна из которых подается в детандер и, охладившись, используется для охлаждения другой части газового потока в теплообменнике.

В этом случае в качестве рабочего тела цикла выступает отделившаяся часть газового потока. При такой схеме коэффициент ожижения, или доля ожиженного газа, остается в интервале от 10 до 15 %.

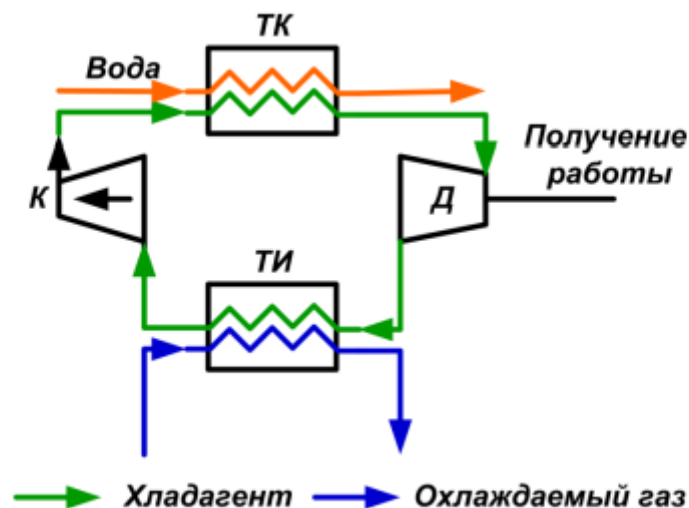


Рисунок 4 – Принципиальная схема простого детандерного цикла: К – компрессор; ТК – теплообменник-конденсатор; Д – детандер; ТИ – теплообменник-испаритель

Холодильные циклы с вихревой трубой встречаются намного реже, чем дроссельные или детандерные. Принципиальная схема такого цикла представлена на рисунке 5. Сжатый в компрессоре 1 хладагент охлаждается и конденсируется в теплообменнике 2, а затем подается на вход вихревой трубы 3. Принцип действия вихревой трубы (ВТ) заключается в том, что сжатый газ через тангенциально расположенное сопло ВТ подается в улитку, где устанавливается интенсивное круговое течение. При этом происходит разделение потока газа на периферийный, теплый (красная стрелка), и на осевой, более холодный (голубая стрелка). Часть газа в виде теплого потока выводится из системы и может быть сброшена в газораспределительные сети низкого давления или использована в качестве топливного газа. Другая часть газа в виде холодного потока собирается в емкости 4, а затем подается в испаритель 5, где за счет его испарения охлаждается поток сжижаемого газа.

Механизм энергетического разделения потоков в вихревой трубе еще недостаточно изучен, хотя исследования вихревого эффекта, вихревых труб и соответствующих установок весьма многочисленны. По данным д.т.н.,

проф. Архарова А.М., который является несомненным авторитетом в области криогеники, снижение температуры холодного потока даже в лучших конструкциях вихревых труб достигает только от 55 до 65 % разности температур в изоэнтропийном процессе (при расширении газа в детандере). В вихревых трубах, создаваемых для охлаждения, величина холодного потока составляет всего от 20 до 35 % от общего потока газа, поэтому «становится очевидной низкая термодинамическая эффективность вихревой трубы как генератора холода. Однако ее конструктивная простота ... в некоторых случаях играет определяющую роль, особенно когда степень термодинамического совершенства генератора холода не является решающим фактором»

По расчетам и опыту эксплуатации вихревых труб, коэффициент ожижения составляет от 2 до 16 %

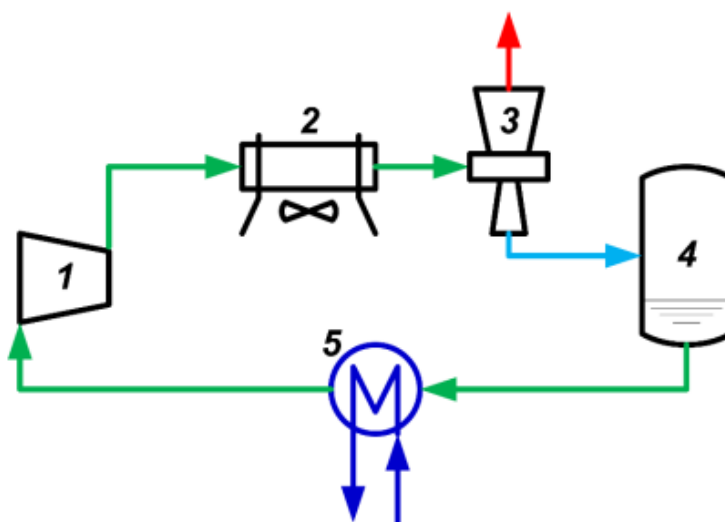


Рисунок 3.5 – Принципиальная схема простого цикла с вихревой трубой:
 1 – компрессор; 2 – холодильник-конденсатор с внешним охлаждением;
 3 – вихревая труба: голубая стрелка – осевой холодный поток, красная стрелка – периферийный горячий поток; 4 – емкость; 5 – холодильник-испаритель для охлаждения сжижаемого газа

В промышленных установках сжижения газа для повышения эффективности процесса вышеперечисленные циклы комбинируют

друг с другом.

Технические и технологические решения

Современное производство СПГ, независимо от производительности технологических линий, можно условно разделить на два этапа: подготовка газа и собственно сжижение газа. Процессы подготовки газа, о которых речь пойдет далее, широко используются в промышленной подготовке газа к трубопроводному транспорту, промышленной переработке газа, на предприятиях газохимии и в других отраслях. В основе технологий подготовки газа лежат такие массообменные процессы, как абсорбция, ректификация и адсорбция, гидродинамические процессы – осаждение, фильтрование и сепарация. Процесс сжижения газа представляет собой термодинамический процесс последовательного охлаждения и конденсации природного газа при теплообмене с различными хладагентами с последующим изоэнтальпическим или изоэнтропийным расширением. Комбинация технологических решений и технических устройств для охлаждения, конденсации и заключительного дросселирования природного газа представляет собой технологию сжижения, которая лицензируется компанией-разработчиком. За период существования мировой индустрии СПГ было разработано множество технологий промышленного сжижения природного газа. Меньшая часть из них применяется в крупнотоннажном производстве СПГ, бóльшая – в средне- и малотоннажном.

В основе всех технологий сжижения лежат холодильные циклы, которые могут быть замкнутыми или открытыми. Замкнутые холодильные циклы (ЗХЦ) используют рабочие вещества – хладагенты – и служат внешним источником охлаждения газа. В открытых холодильных циклах (ОХЦ) хладагентом является часть потока самого природного газа. Как правило, крупнотоннажные технологии сжижения используют ЗХЦ, в малотоннажных технологиях применяются как ЗХЦ, так и ОХЦ. В качестве хладагентов внешних холодильных циклов применяют как компоненты природного газа (азот, метан, этан, пропан, бутаны, и-пентан) в чистом виде

или в смесях, так и синтетические вещества (хлорфторуглероды, гидрофторуглероды, гидрофторхлоруглероды).

В работе [83] отмечается, что к хладагентам предъявляются следующие требования: температура кипения хладагента при атмосферном давлении и давление конденсации при температуре окружающей среды должны быть как можно более низкими, объемы паров, образующиеся при испарении в теплообменнике, не должны быть значительными.

Для производства СПГ в промышленных масштабах (крупно- и среднетоннажное производство) экономически более выгодно использовать компоненты природного газа в качестве хладагентов ЗХЦ. У каждого компонента есть свой диапазон температур кипения-конденсации в зависимости от давления (см. рисунок 3.6). Верхние пределы – это критические температуры и давления, выше которых газ нельзя сконденсировать. Нижний предел – атмосферное давление, поскольку снижение давления ниже атмосферного нежелательно по соображениям безопасности. Следовательно, данным диапазоном ограничивается диапазон температур дроссельного холодильного цикла, где в качестве хладагента используется только один компонент. Так, например, пропан может конденсироваться с отводом тепла в окружающую среду с температурой 20 °С при давлении 0,8 МПа, а этан – при давлении 3,8 МПа. В то же время, пропан при атмосферном давлении может испаряться при температуре минус 42 °С, а этан – при температуре минус 88 °С.

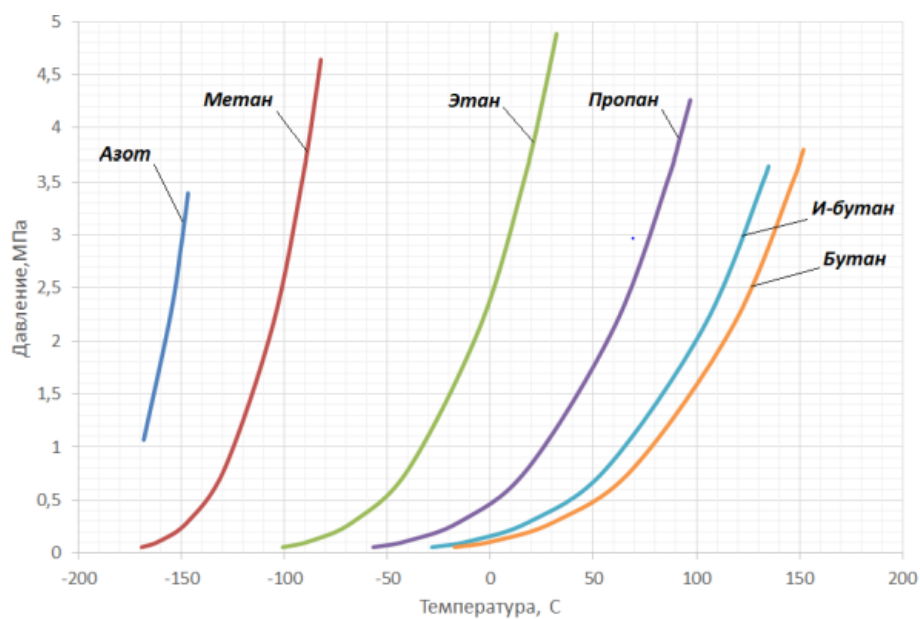


Рисунок 6 – Зависимость давлений насыщенных паров компонентов природного газа от температуры

Использование процесса дросселирования для охлаждения возможно лишь в том случае, если исходный температурный уровень процесса существенно ниже температуры инверсии рабочего вещества, а температура конденсации хладагента ниже его критической температуры. Кроме того, дроссельный эффект даже при высоких давлениях сравнительно невелик. Для сжижения газов с критической температурой значительно ниже температуры окружающей среды (например, метана) недостаточно одного холодильного цикла с внешним охлаждением. В этом случае дроссельные циклы комбинируют друг с другом, подбирая хладагенты с различными критическими температурами и ступенчато понижая температуру испарителей. Значения критических температур некоторых компонентов природного газа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения критических температур некоторых газов

Компонент	Температура кипения, °С при 101,25 Па	Критическая температура T_K , °С при P_K
Метан	-161,5	-82,3
Этан	-88,6	32,27
Этилен	-103,7	9,7
Пропан	-42	97
Бутан	-0,5	152,01
Пентан	36,07	196,9
Кислород	-183	-118
Азот	-196	-149,9
Гелий	-269	-267,95

Комбинацию холодильных циклов выстраивают так, чтобы испаритель цикла с более высоким температурным уровнем (хладагент с более высокой критической температурой) выступал в роли конденсатора цикла с более низким температурным уровнем (хладагент с более низкой критической температурой). В этом заключается принцип построения каскадных процессов, его иллюстрация представлена на рисунке 3.7. Сжижаемый газ последовательно проходит теплообменник сначала с более высокой температурой испарения хладагента T_1 , затем теплообменник с более низкой температурой T_2 .

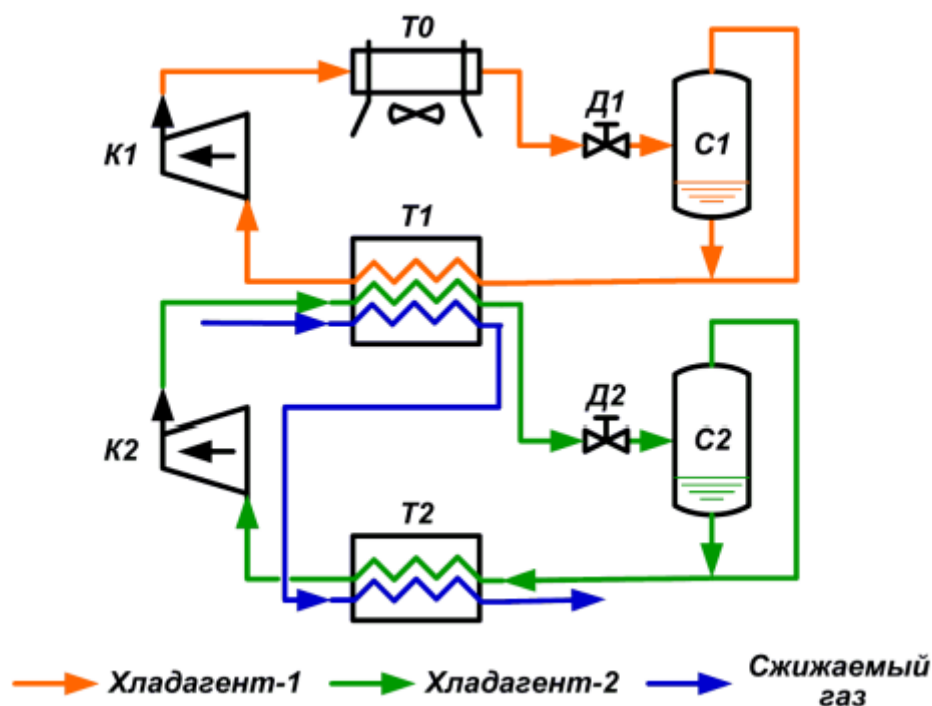


Рисунок 7 – Каскадный принцип построения холодильных циклов

Все лицензионные технологии сжижения природного газа можно условно разбить на три группы: однопоточные процессы (с одним ЗХЦ), каскадные с двумя или с тремя ЗХЦ и процессы с ОХЦ. Однопоточные и каскадные процессы могут использовать как чистые компоненты, так и их смеси в качестве хладагентов. ОХЦ характеризуются тем, что в качестве хладагента выступает часть потока самого природного газа. Рисунок 3.8 иллюстрирует деление технологий сжижения на группы в зависимости от особенностей холодильных циклов.

Рассмотрим основные принципы построения технологий сжижения с ЗХЦ.

В таблице 2 представлена классификация основных технологий сжижения по числу ЗХЦ.



Рисунок 8 – Деление технологий сжижения на группы в соответствии с особенностями холодильных циклов

Таблица 2 – Классификация технологий сжижения по числу замкнутых холодильных циклов

	Число ХЦ	Компания-разработчик	Процесс*	Хладагент
Средне- и малотоннажные	1	Black & Veatch	PRICO	CXA
		Shell, APCI	SMR	CXA
		Linde	BHP/Linde	Азот
			SMR	CXA
			Limum	CXA
		Крыopak	PCMR/SCMR	CXA/CXA
		Technip	TEALARC	CXA
Крупнотоннажные	2	ПАО «Газпром»	GMR	CXA/N2
		ПАО «НОВАТЭК»	Арктический каскад	C2/ N2
		APCI	C3MR, C3MR/SplitMR	C3/CXA
		Shell	C3/MR (PMR)	C3/CXA
			DMR	CXA/CXA
IFP/Axens	Liquefin	CXA/CXA		
3	APCI	AP-X	C3/CXA/N2	
	Phillips	Cascade	C3/Этилен/C1	
		Optimised Cascade	C3/Этилен/C1	
	Statoil / Linde	MFC	CXA/CXA/CXA	
Обозначения и сокращения в таблице: ХЦ – холодильный цикл CXA – смешанной хладагент			C1 – метан C2 – этан C3 – пропан N2 – азот	

Как правило, процессы с одним ЗХЦ применяются в средне- и малотоннажном производстве СПГ, каскадные процессы с двумя ЗХЦ могут применяться как в средне-, так и в крупнотоннажном производстве СПГ, а процессы с тремя ЗХЦ – только в крупнотоннажном производстве СПГ. Как показывает практика, использование трех холодильных циклов в малотоннажном производстве нецелесообразно, поскольку простота и компактность в данном случае являются определяющими факторами.

Каскадные технологии

Рассмотрим каскадные процессы с холодильными циклами на чистых компонентах-хладагентах. При тех значениях давления, при которых работают промышленные установки, каждому из компонентов – метану, этану (или этилену) и пропану – соответствует определенный диапазон температур в процессе охлаждения природного газа и получения СПГ. При определенных термодинамических условиях пропан способен сконденсировать этан или этилен, этан или этилен способен сконденсировать метан. Т.е. газ с большей критической температурой при низком давлении способен сконденсировать газ с меньшей критической температурой, находящийся под высоким давлением. На этой закономерности основано каскадное построение холодильных циклов, принципиальная схема которого представлена на рисунке 3.9. Так, пропан, проходя через дроссельные устройства Д1-1, Д1-2 и Д1-3 в трех параллельных потоках, охлаждается и одновременно служит хладагентом для этана в теплообменнике Т1-1, метана в теплообменнике Т1-2 и природного газа (ПГ) в теплообменнике Т1-3. Этан или этилен, расширяясь параллельно в устройствах Д2-1 и Д2-2, служит хладагентом для метана в теплообменнике Т2-1 и ПГ в теплообменнике Т2-2. В то же время, природный газ последовательно охлаждается в пропановом испарителе Т1-

3, конденсируется в этановом (этиленовом) испарителе Т2-2 и переохлаждается в метановом испарителе Т3.

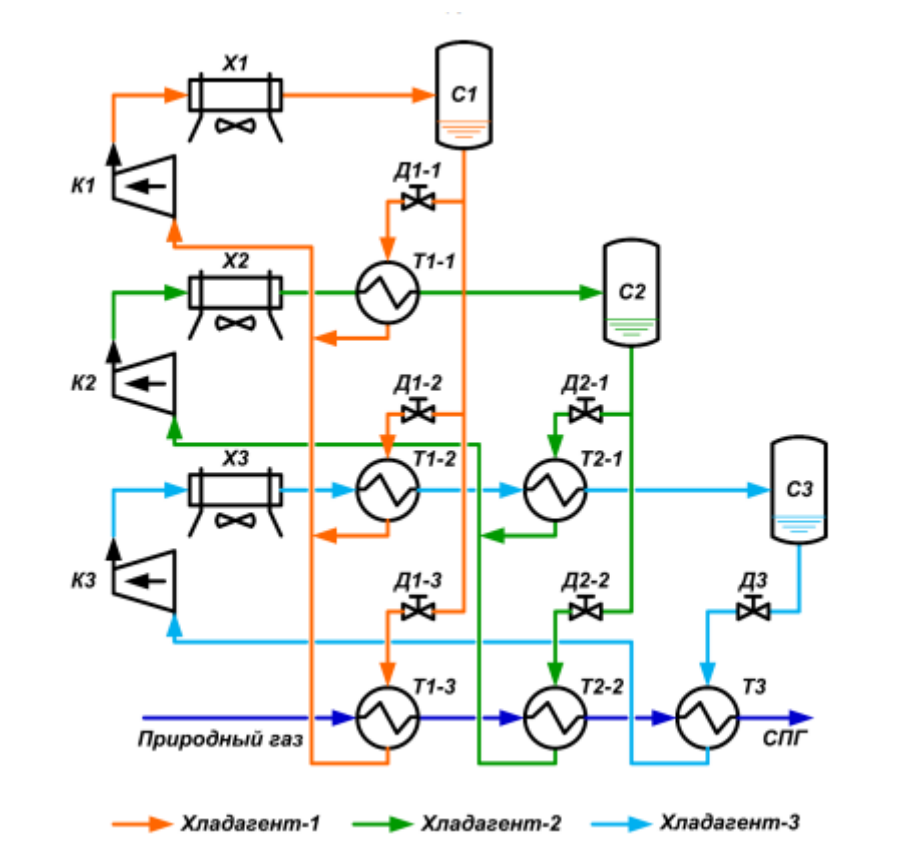


Рисунок 9 – Принципиальная схема каскадного построения холодильных циклов в промышленных технологиях: К1, К2, К3 – компрессоры; Х1, Х2, Х3 – холодильники компрессоров; С1, С2, С3 – сепараторы (возврат газовой фазы из сепараторов в компрессоры на схеме не показан); Д1-*n*, Д2-*n*, Д3-*n* – дроссели (*n* = 1...3); Т1-*n*, Т2-*n*, Т3-*n* – теплообменные аппараты (*n* = 1...3)

На практике такой каскад с простыми дроссельными циклами не применяется. Для повышения эффективности каждый отдельный цикл разбивают на ступени с промежуточными уровнями температуры и давления. Число уровней охлаждения – это компромисс между капитальными вложениями, сложностью технологического оформления и эксплуатационными затратами.

Известно, что с ростом давления в газе увеличивается его температура испарения-конденсации. Эта закономерность послужила основанием для

деления холодильных циклов на ступени с разным уровнем давления для испарения хладагента.

На рисунке 10 представлена схема ступенчатого холодильного цикла в сравнении с простым дроссельным циклом.

Очевидно, что деление цикла на ступени требует кратного увеличения количества однотипного оборудования, однако снижение эксплуатационных затрат вследствие повышения эффективности процесса компенсирует увеличенные капитальные вложения.

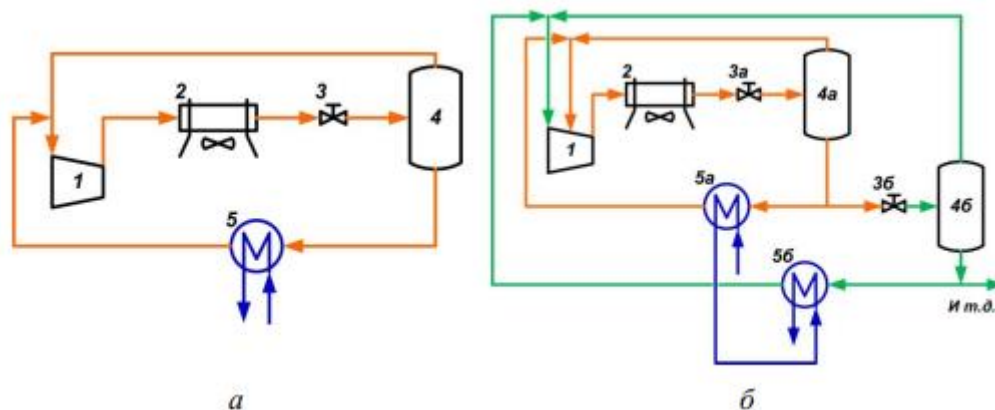


Рисунок 3.10 – Холодильные циклы: а – одноступенчатый цикл; б – многоступенчатый цикл; 1 – компрессор; 2 – холодильник-конденсатор с внешним охлаждением; 3 (а,б) – дроссель; 4 (а,б) – сепаратор; 5 (а,б) – холодильник-испаритель для охлаждения природного газа

Известное сопоставление в координатах Т-Q (более подробно Т-Q диаграммы рассматриваются в п. 3.5) кривой охлаждения природного газа и кривой испарения хладагентов ступенчатого каскадного процесса (рисунок 3.11 а) позволяет сделать вывод о его бóльшей энергоэффективности по сравнению с каскадным процессом, использующим одноступенчатые холодильные циклы (простой каскадный процесс, рисунок 3.11 б). Площадь между кривой испарения хладагента и кривой охлаждения природного газа характеризует необратимые потери энергии в циклах. Очевидно, что на правой диаграмме эта площадь меньше, чем на левой.

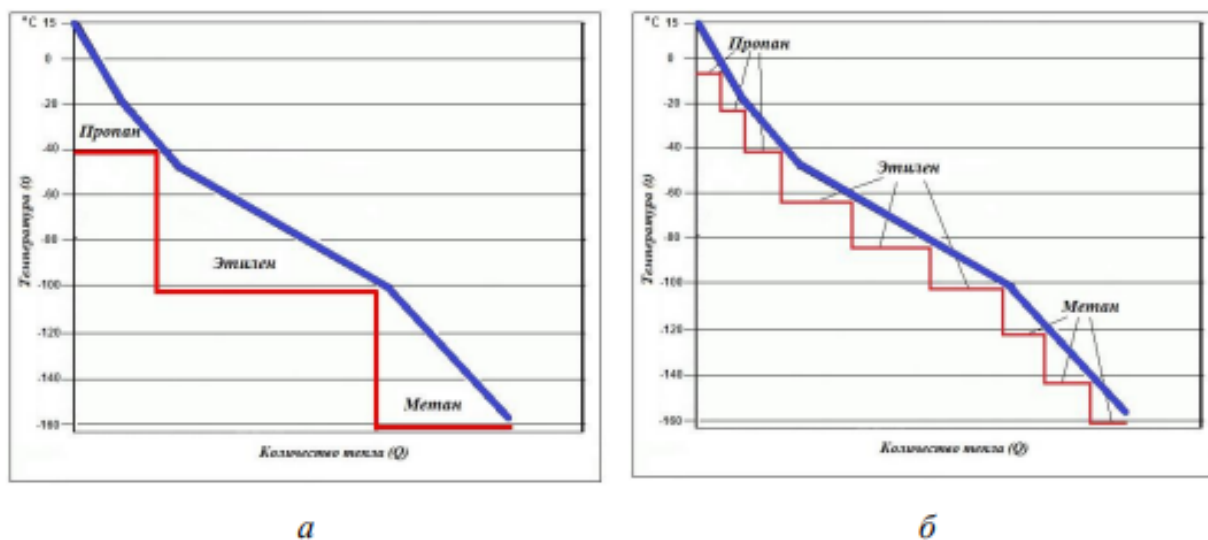


Рисунок 11 – Кривые охлаждения природного газа и испарения хладагентов в простом (а) и ступенчатом (б) каскадном процессе: синяя линия – кривая охлаждения природного газа в процессе сжижения, красная – линия испарения хладагентов

К каскадным процессам на чистых хладагентах относятся процесс ConocoPhillips Optimized CascadeSM компании Conoco-Phillips, который использует двух- и трехступенчатые циклы на пропане, этилене и метане и «Арктический каскад» компании ПАО «НОВАТЭК» с двумя последовательными многоступенчатыми холодильными циклами на этане и азоте.

Как один из путей повышения эффективности процессов охлаждения и конденсации природного газа, в конце 50-х годов XX века советским ученым А.П. Клименко было предложено в качестве хладагентов вместо чистых компонентов природного газа использовать их смеси [91]. Преимуществом смесевых хладагентов (СХА) является то, что они испаряются в диапазоне температур, следовательно, кривая испарения СХА является не ступенчатой, а наклонной, близкой по характеру к кривой охлаждения природного газа. Так, например, одним из самых распространенных технологических процессов сжижения природного газа является процесс С3MR американской компании APCI. В процессе

задействованы два ЗХЦ – на пропане и на СХА. Принципиальная схема процесса представлена на рисунке 12.

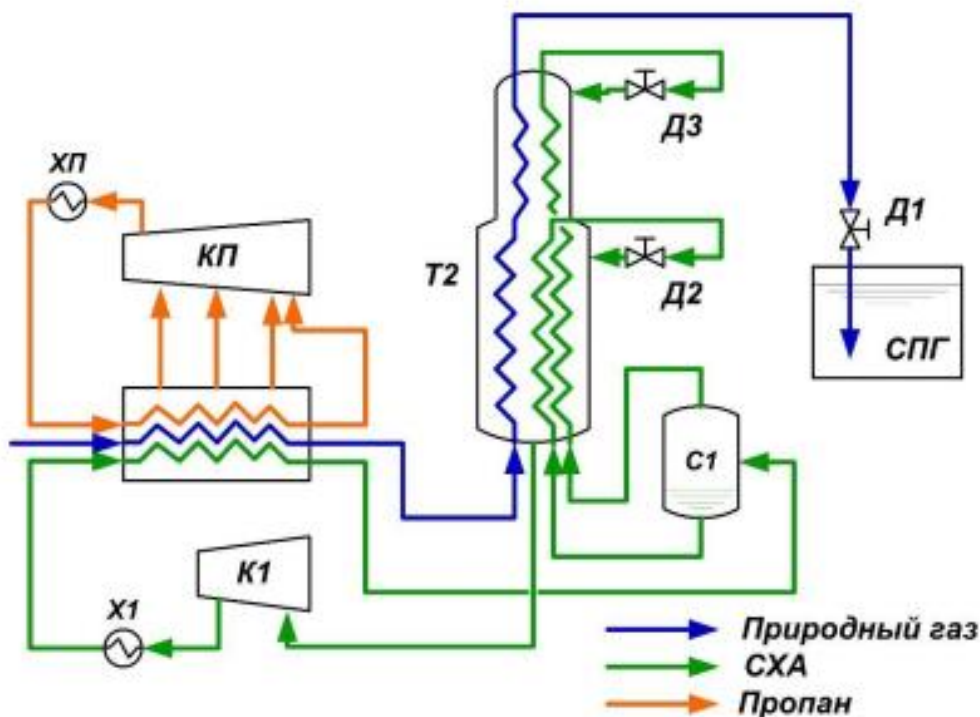


Рисунок 12 – Принципиальная схема процесса APCI C3MR: К1 – компрессор СХА; КП – компрессор пропана; Х1, ХП – холодильники компрессоров СХА и пропана соответственно; Т1 – теплообменник цикла предварительного охлаждения; Т2 – теплообменник основного цикла охлаждения; С1 – сепаратор; Д1, Д2, Д3 – дроссели

Известная графическая интерпретация данного процесса в координатах Т-Q представлена на рисунке 1.7. Ступенчатая линия в верхней части кривой испарения хладагента представляет собой трехступенчатый холодильный цикл на пропане (предварительное охлаждение). Площадь между кривыми охлаждения и испарения – необратимые затраты энергии в холодильных циклах. Пологая кривая, продолжающая ступенчатую линию, – кривая испарения СХА (основное охлаждение, пунктирная линия). Можно заметить, что площадь между кривыми природного газа и СХА уменьшается по сравнению со ступенчатым каскадным процессом на

чистых компонентах (см. рисунок 3.11, б). В этом случае важное значение имеет правильный подбор состава СХА. Его можно подобрать так, чтобы кривые природного газа и СХА располагались как можно ближе друг к другу. Близкое взаимное расположение кривых испарения и охлаждения свидетельствует о снижении необратимых затрат энергии в цикле, т.е. такой процесс является энергоэффективным.

В каскадных процессах с СХА для повышения эффективности также применяются ступенчатые циклы с двумя-тремя уровнями сброса давления. Примерами каскадных процессов с холодильными циклами на СХА служат технологии Shell DMR (Dual Mixed Refrigerant), Axens Liquefin® и Statoil-Linde MFC® (Mixed Fluid Cascade). Принципиальные схемы данных процессов представлены на рисунках 3.13-3.15). В первых двух технологиях по два холодильных цикла, в последней – три. СХА может содержать пропан, этан, метан и азот в различных пропорциях. При этом в каждом из циклов каскада свой состав СХА: на верхних температурных уровнях преобладает пропан, как наиболее высококипящий компонент, на среднем и низком – метан.

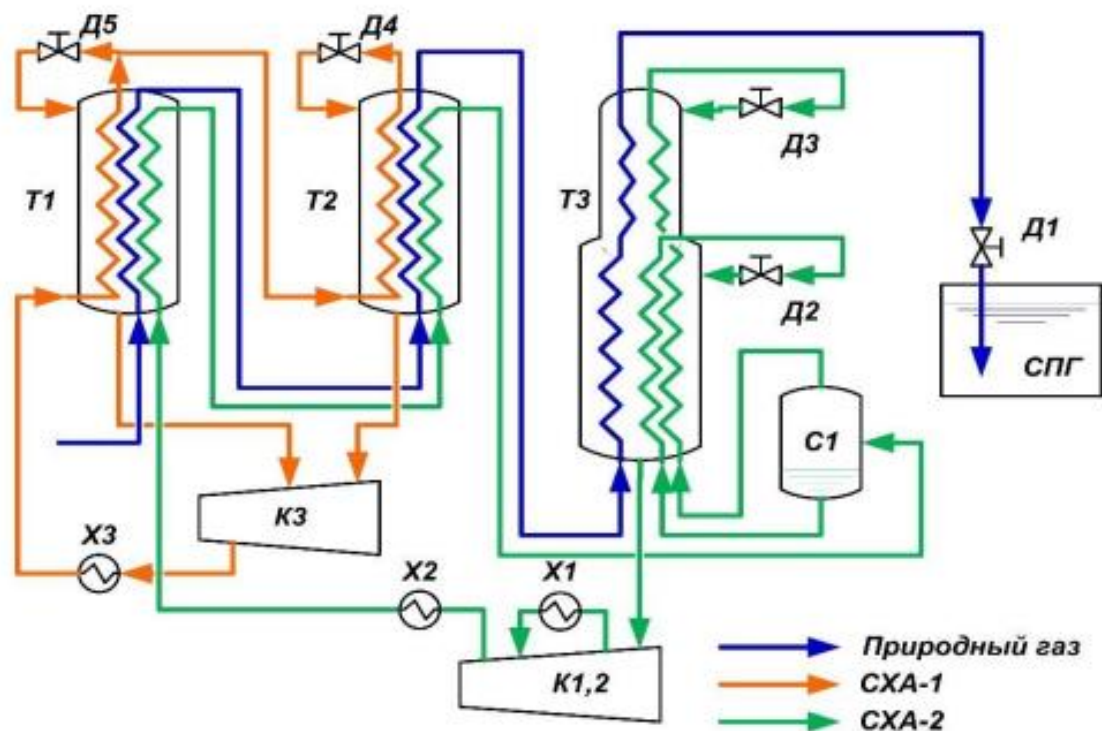


Рисунок 13 – Принципиальная схема технологического процесса Shell DMR:

К1,2 – компрессор основного цикла охлаждения; К3 – компрессор цикла предварительного охлаждения; Т1, Т2 – теплообменники цикла предварительного охлаждения; Т3 – теплообменник основного цикла охлаждения; Х1-3 – холодильники компрессоров; С1 – емкость; Д1, Д2, Д3 – дроссели

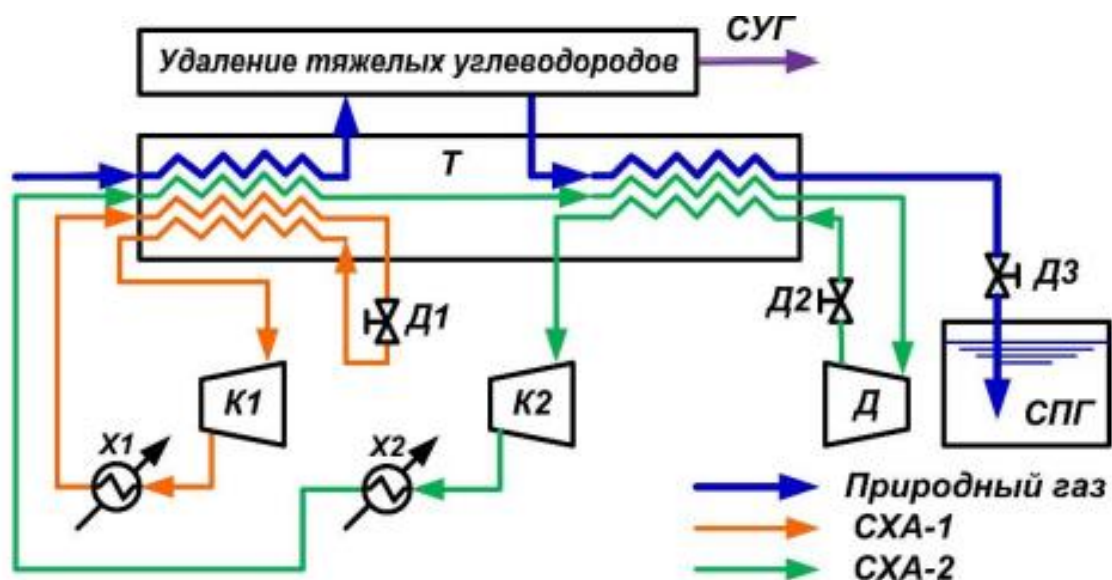


Рисунок 14 – Принципиальная схема технологического процесса Axens Liquefin: К1 – компрессор цикла предварительного охлаждения; К2 – компрессор основного цикла охлаждения; Т – блок теплообменников предварительного и основного охлаждения; Х1,Х2 – холодильники компрессоров; Д – детандер; Д1-3 – дроссели

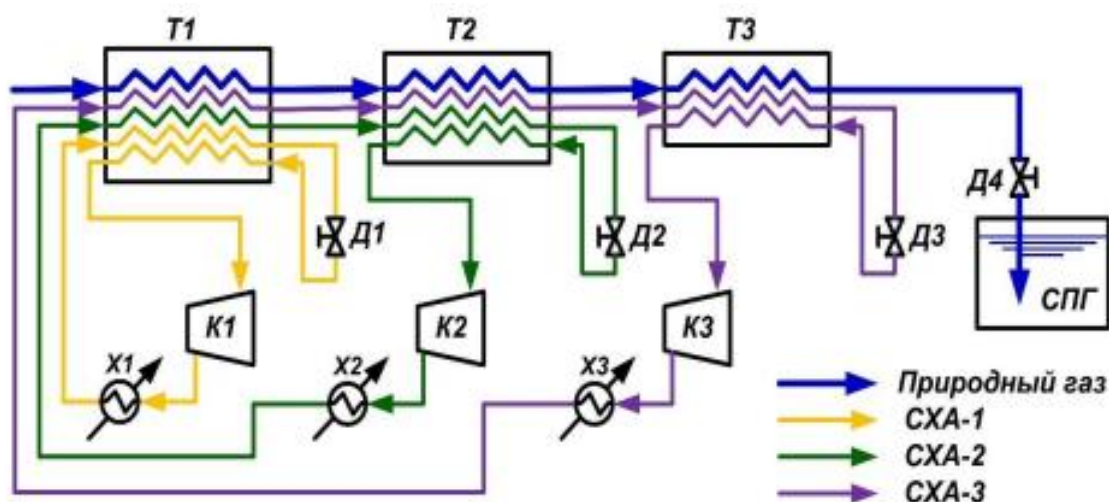


Рисунок 15 – Принципиальная схема технологического процесса Statoil/Linde MFC: К1 – компрессор цикла предварительного охлаждения; К2 – компрессор основного цикла охлаждения; К3 – компрессор цикла переохлаждения; Т1 – теплообменник цикла предварительного охлаждения; Т2 – теплообменник основного цикла охлаждения; Т3 – теплообменник цикла переохлаждения; Х1-3 – холодильники компрессоров; Д1-4 – дроссели

Комбинации холодильных циклов на чистых и смесевых хладагентах, наряду с процессом APCI C3MR, встречаются в процессах APCI C3MR/SplitMR (пропан + СХА, отличается от C3MR комбинацией компрессоров на валах газовых турбин), APCI AP-X (пропан + СХА + азот, принципиальная схема процесса дана на рисунке 3.16), Газпром GMR (СХА + азот)

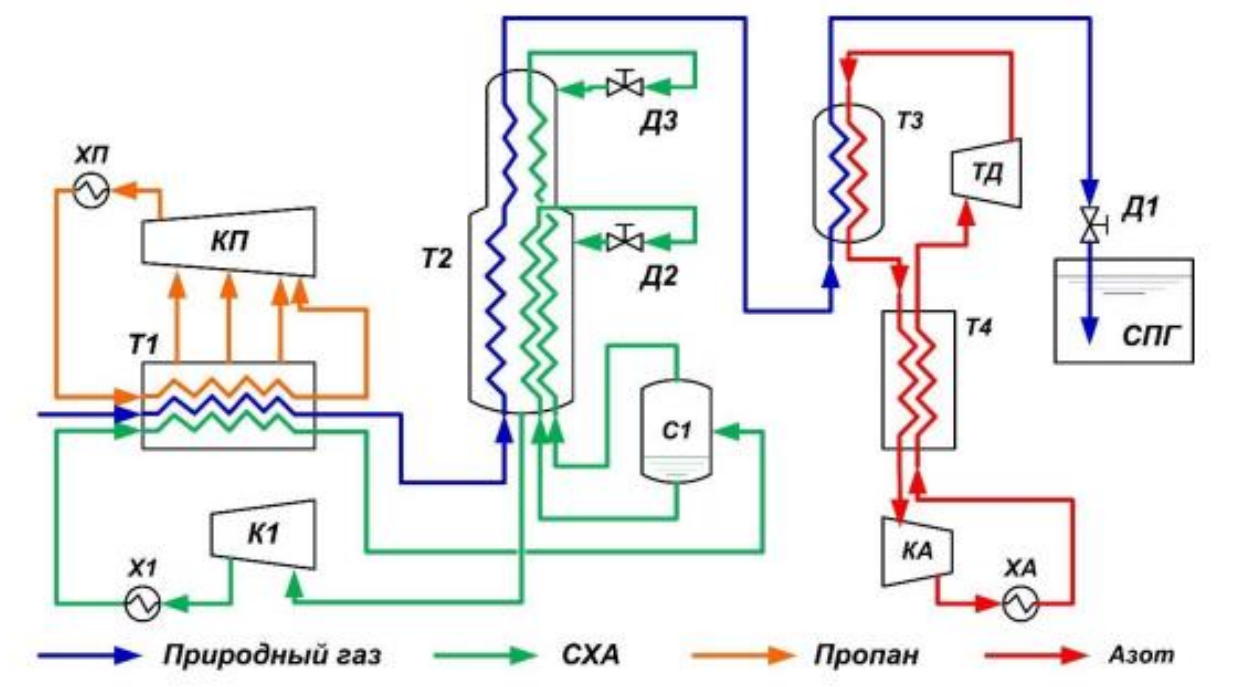


Рисунок 3.16 – Принципиальная схема процесса APCI AP-X: К1 – компрессор СХА; КП – компрессор пропана; КА – компрессор азотного цикла; Х1, ХП, ХА – холодильники компрессоров СХА, пропана и азота соответственно; Т1 – теплообменник цикла предварительного охлаждения;

T2 – теплообменник основного цикла охлаждения; T3,4 – теплообменники азотного цикла; С1 – емкость; Д1, Д2, Д3 – дроссели; ТД – турбодетандер

Однопоточные технологии

Однопоточные технологические процессы сжижения природного газа, или процессы с одним многоступенчатым холодильным циклом, применяются в малотоннажном производстве СПГ, так как один замкнутый цикл не может обеспечить большую производительность установки. К данным технологическим процессам относятся две основные группы процессов: процессы с азотным циклом и с циклом на СХА. Эти технологии преобладают в диапазоне производительности от 3,5 до 35 т СПГ в час.

В первую очередь, это азотный холодильный цикл с детандерами, получивший широкое распространение вследствие своей простоты, безопасности и доступности азота в качестве холодильного агента. За рубежом этот цикл известен как закрытый цикл Брайтона/Клода. Азот получают на воздухоразделительных установках и перевозят в газовых баллонах или цистернах. В процессе циркуляции в замкнутом холодильном цикле азот не меняет своего агрегатного состояния и остается газообразным. Так как в процессе не используется преимущество скрытой теплоты парообразования-конденсации, теплообменники работают с относительно большой разностью температур, цикл обладает низкой эффективностью и, как следствие, процесс отличается высоким потреблением энергии. Увеличение эффективности азотного цикла за счет увеличения числа ступеней охлаждения ведет к росту числа компрессоров в процессе. Однако, применение в качестве расширительных устройств турбодетандеров позволяет вернуть в цикл часть затраченной энергии. Встречаются разновидности азотного холодильного цикла с одним, двумя и тремя детандерами. Эффективность и число турбодетандеров оказывает прямое влияние на общую эффективность процесса сжижения. Принципиальная схема цикла с двумя детандерами, как наиболее распространенная и

энергоэффективная, приведена на рисунке 18.

Азот не горюч, поэтому является наиболее безопасным хладагентом. Основными преимуществами азотных циклов являются простота запуска и остановки технологической линии и легкость адаптации к изменениям в составе сырьевого газа. Максимальная производительность азотных циклов не превышает 0,5 млн. т СПГ в год (62,5 т/ч)

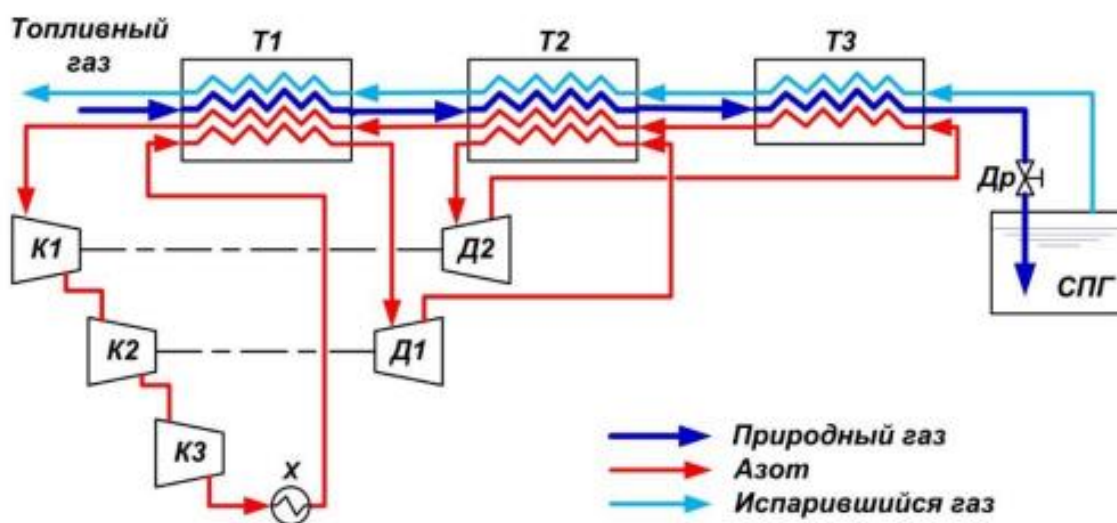


Рисунок 3.18 – Азотный холодильный цикл с двумя детандерами: T1, T2, T3 – теплообменники; Д1, Д2 – турбодетандеры; К1, К2, К3 – компрессоры; X – холодильник; Др – дроссель

Однопоточные процессы с использованием СХА широко используются в малотоннажном производстве СПГ за рубежом. Исходя из многолетнего опыта производства и эксплуатации малотоннажных установок СПГ, были разработаны двух- и трехступенчатый цикл со СХА и разделением потока хладагента на жидкую и паровую фазу. Максимальная производительность процесса не превышает 1 млн. т СПГ в год (125 т/ч). Принципиальная схема трехступенчатого цикла представлена на рисунке 19.

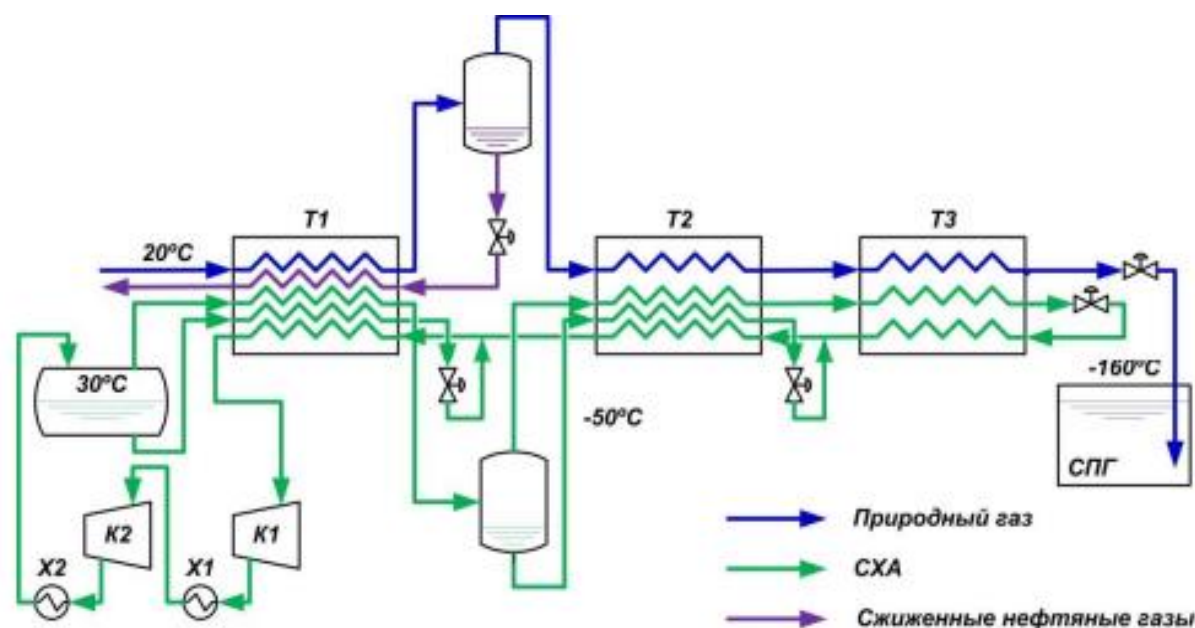


Рисунок 3.19 – Однопоточный процесс с трехступенчатым холодильным циклом на СХА: Т1, Т2, Т3 – теплообменники; К1, К2 – компрессоры; Х1, Х2 – холодильники компрессоров

Использование внешних холодильных циклов при сжижении природного газа не требует высокого давления самого потока природного газа. Это обстоятельство позволяет применять технологии с внешним охлаждением на месторождениях природного газа.

Технологии с открытыми холодильными циклами

Технологические процессы сжижения с расширением части потока природного газа базируются на применении различных расширительных устройств, в роли которых могут выступать дроссели, эжекторы, вихревые трубы, турбодетандеры и волновые криогенераторы. В силу того, что часть потока природного газа выступает в роли хладагента, коэффициент ожижения у этих технологий гораздо ниже, чем у технологий с использованием внешнего хладагента. Вместе с тем, данные технологии находят применение в производстве СПГ на базе объектов Единой системы газоснабжения.

В этом направлении наибольшей энергоэффективностью обладают процессы с применением расширительных устройств, использующие

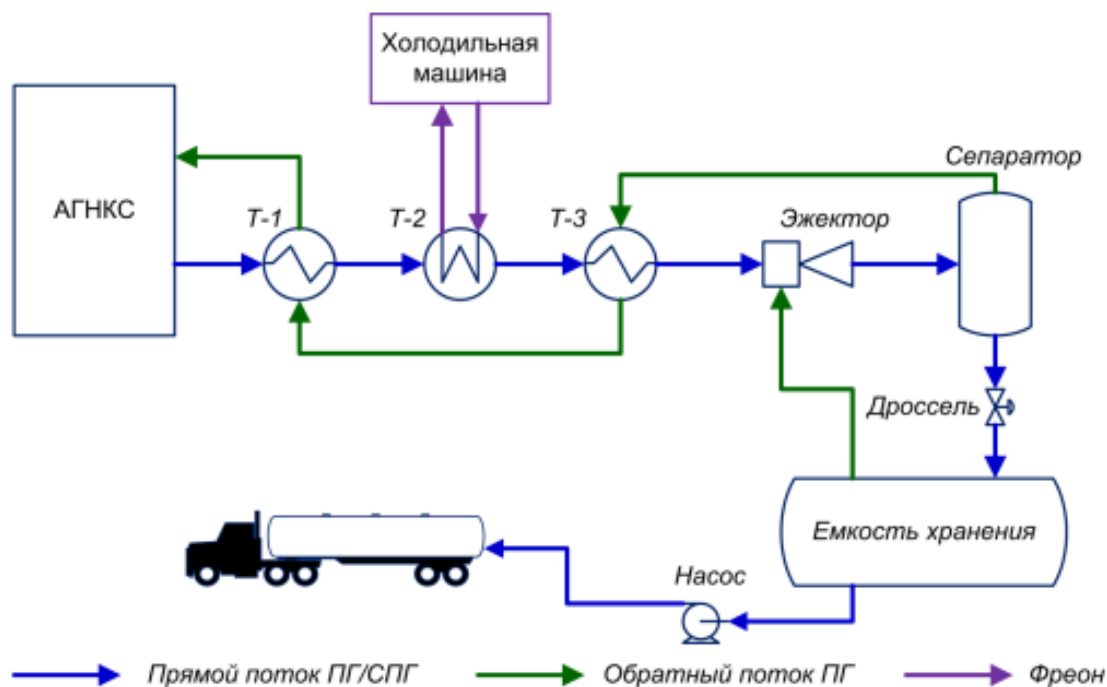


Рисунок 21 – Технология производства СПГ на АГНКС: Т1, Т2, Т3 – теплообменники

На рисунке 21 представлена технология производства СПГ на АГНКС. Это дроссельно-эжекторный цикл высокого давления с фреоновой холодильной машиной. Особенность данной технологии – высокое начальное давление газа – от 22 до 25 МПа. Данная технология хорошо известна и успела зарекомендовать себя на установках в России. Она обладает более высоким коэффициентом ожижения, чем на ГРС – не более 50 %, – и сравнительно низкими удельными энергозатратами.

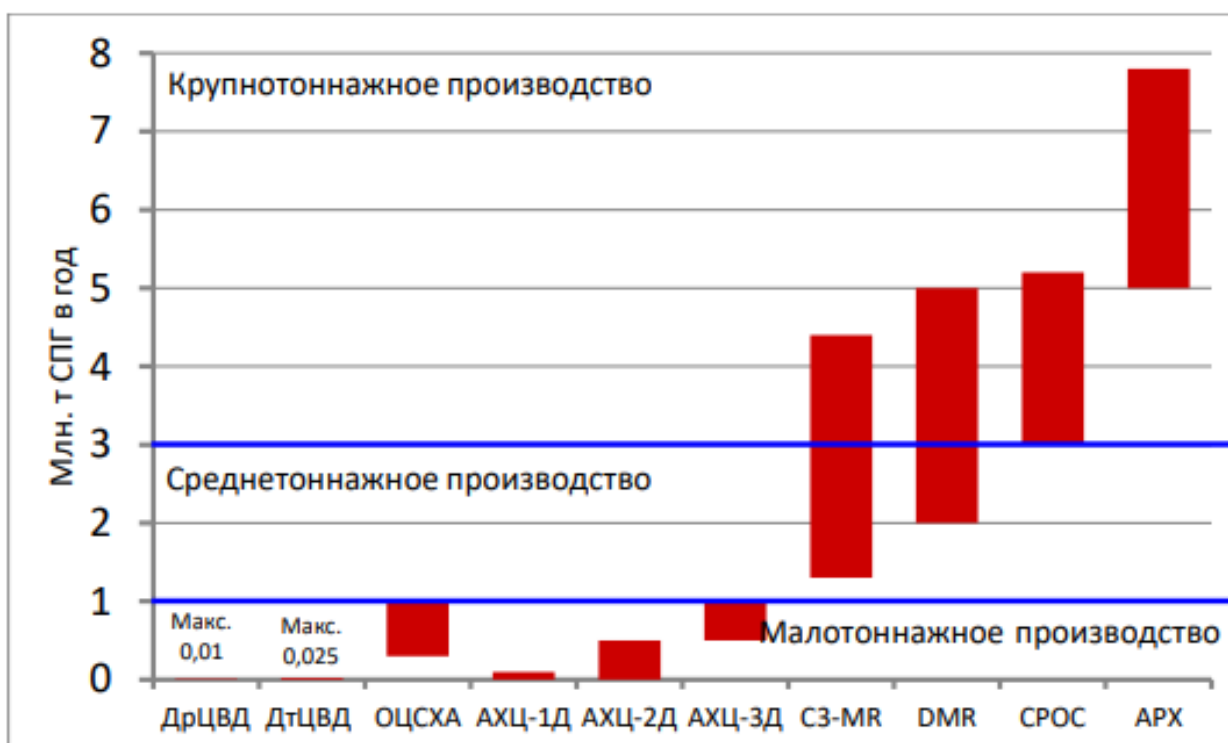


Рисунок 22 – Сопоставление технологий сжижения природного газа и производительности технологических линий: ДрЦВД – дроссельный цикл высокого давления; ДтЦВД – детандерный цикл высокого давления; ОЦСХА – однопоточная технология на СХА; АХЦ-1(2,3)Д – азотный холодильный цикл с одним, двумя или тремя детандерами; СЗMR – каскадный процесс с пропановым циклом предварительного охлаждения и основным циклом охлаждения на СХА; DMR – каскадный процесс с двумя циклами на СХА; СРОС – каскадный процесс на чистых компонентах; АРХ – каскадный процесс с циклами на пропане, СХА и азоте

Более подробно все вышеназванные технологии сжижения описаны в работе . Тщательный анализ литературных и патентных источников позволил собрать и изложить в данной работе материал как по принципиальным технологическим схемам сжижения, так и по основным параметрам ведения процессов. Следует отметить, что для каждой из технологий получения СПГ существует свой диапазон производительности, в котором та или иная технология эффективна. Например, открытые циклы с детандерами применяются только в малотоннажном производстве, а

каскадные процессы с двумя или тремя циклами – в средне- или крупнотоннажном. Анализ литературных источников, в которых приведены данные по производительности одной технологической линии по той или иной технологии, позволил автору разработать диаграмму, представленную на рисунке 22.

Входная сепарация

Процесс сепарации является одним из основных технологических процессов подготовки газа на газовых и газоконденсатных месторождениях при производстве СПГ и для газопроводного транспорта. Сепарация является первой технологической стадией подготовки газа для обеспечения эффективной и надежной работы дожимной компрессорной станции (ДКС) при ее введении и процессов подготовки и переработки газа и газового конденсата в производственном комплексе СПГ. Входные сепараторы предназначены для отделения от природного газа капель углеводородного конденсата и воды, а также твердых частиц, выносимых из пласта, скважины и газосборных сетей потоком флюида. Сырой природный газ на входе в комплекс сжижения (крупнотоннажный завод или малотоннажная установка) подвергается фильтрации или очистке в циклонах для удаления взвешенных твердых частиц, которые могут представлять собой частицы продуктивных пластов, а также коррозии и эрозии внутренних стенок трубопроводов. Далее поток газа проходит через сепараторы-каплеуловители, где газ очищается от капельных жидкостей (конденсат С5+, вода, содержащая ингибитор гидратообразования). Выделенную жидкость подвергают грубой очистке от воды, сероводорода и части меркаптанов в отпарной колонне.

После отпарной колонны бóльшая часть меркаптанов, незначительная часть воды и ртути остается в жидкой фазе, поэтому за отпарной колонной следует осушка жидких углеводородов на молекулярных ситах, удаление ртути и меркаптанов. Очищенные жидкие углеводороды направляют на

смешение с углеводородами C5+ из установки фракционирования. Водную фазу, содержащую ингибитор гидратообразования, направляют в блок регенерации ингибитора. Каплеуловители могут быть емкостного типа (трехфазные сепараторы для разделения газа, воды и углеводородных жидкостей) или трубчатого типа (ряд параллельных горизонтальных труб, соединенных коллекторами).

Природный газ после каплеуловителей подвергается вторичной сепарации для отделения остатка жидкостей, после чего его направляют на установку удаления кислых газов.

Удаление кислых газов

Важное место в подготовке природного газа при производстве сжиженного природного газа занимают абсорбционные процессы очистки газа от кислых компонентов. Содержание сероводорода, меркаптанов, общей серы и диоксида углерода, высокое содержание их в воздухе опасно для человека и окружающей среды, и, кроме того, наличие влаги, кислых и сернистых компонентов в газе усиливает коррозию оборудования и ускоряет образование газовых гидратов.

Выбор процесса удаления кислых компонентов из газа оказывает значительное влияние на экономику всего проекта сжижения газа, особенно если сырьевой газ содержит кислые компоненты в больших концентрациях. Так, например, при содержании CO₂ в сырьевом газе около 2 % мол. стоимость установки удаления кислых газов может составлять около 6 % от стоимости всего оборудования, а при содержании CO₂ 14 % мол. доля установки удаления кислых газов в общей стоимости оборудования составит 15 %. [104] Кроме того, удаление кислых компонентов газа является также энергоемким процессом, влияющим на энергоэффективность комплекса сжижения природного газа. Для удаления кислых газов существует ряд технологий:

- регенеративная абсорбция физическими и химическими

сорбентами; • регенеративная адсорбция;

- отделение кислых газов на мембранах;

- нерегенеративные методы. Выбор оптимальной технологии зависит от ряда факторов, таких как концентрация кислых компонентов газа в сырье, расход сырья, технологическое давление, экологические требования и др. Для достижения спецификаций товарного СПГ не все технологии могут применяться в чистом виде (см. таблицу 6).

В некоторых случаях предпочтительнее применять комбинацию нескольких методов.

Таблица 3 – Ограниченность технологий удаления кислых газов

Технологии удаления кислых газов		Очистка от CO ₂ и H ₂ S		Очистка от меркаптанов	
		Степень очистки	Достижение спецификации товарного СПГ	Степень очистки	Достижение спецификации товарного СПГ
Регенеративная абсорбция	Физические растворители	Основная масса	Нет	Полная	Да
	Аминовые растворители	Полная	Да	Частичная	Нет
	Смешанные растворители	Полная	Да	Полная	Да
Регенеративная адсорбция		Глубокая	Да	Глубокая	Да
Мембранное разделение		Основная масса	Нет	Частичная	Нет
Нерегенеративное поглощение	Жидкие поглотители	Глубокая	Да	Глубокая	Да
	Твердые поглотители	Глубокая	Да	Глубокая	Да

Абсорбционные процессы очистки природного газа от кислых компонентов остаются экономически наиболее эффективными для крупнотоннажного производства СПГ. Существует множество разновидностей этих процессов, объединенных в три группы:

- процессы химической абсорбции;
- процессы физической абсорбции;
- процессы с физико-химическими абсорбентами.

В процессах химической абсорбции кислые газы сначала растворяются в абсорбенте, а затем вступают с ним в химическую реакцию.

Таким образом абсорбенты взаимодействуют с сероводородом, углекислым газом и, в некоторой степени, с серооксидом углерода с образованием водорастворимой соли и воды. Меркаптаны и органические соединения серы извлекаются из потока природного газа в меньшей степени.

Первые – из-за слабой растворимости меркаптанов в данных абсорбентах, а вторые не вступают в химическую реакцию с абсорбентами.

Наиболее известным процессом химической абсорбции является аминовая очистка. В качестве аминовых растворов используют моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА). Водные растворы аминов, за исключением МДЭА, не обладают селективностью и удаляют из газа как H_2S , так и CO_2 . МДЭА обладает большей избирательностью к H_2S , пропуская часть углекислого газа, но использование МДЭА снижает энергозатраты на регенерацию по сравнению с другими аминами. Для лучшей абсорбции CO_2 и одновременного удаления H_2S и CO_2 в МДЭА добавляют активаторы. Так, например, МДЭА часто используют в сочетании с пиперазином в качестве активатора.

В процессах физической абсорбции происходит избирательное растворение кислых газов и органических соединений серы (COS , CS_2 и меркаптаны) в растворителях (абсорбентах). Самыми распространенными физическими растворителями являются диметиловый эфир полиэтиленгликоля (ДЭПГ), метанол, N-метил-2-пирролидон и пропилен карбонат. [109] Основным преимуществом данных процессов является то, что частичная регенерация растворителя достигается сбросом давления на дросселе, что значительно снижает расход энергии. В ряде процессов, таких как Флюор Сольвент (Fluor Solvent), регенерация осуществляется за счет многоступенчатого дросселирования и вакуумирования абсорбента.

Как отмечено в работах [26, 75, 106], у физических абсорбентов более низкий удельный расход по отношению к расходу газа по сравнению с аминовыми растворами в случае высокого парциального давления кислых

примесей в сырьевом газе, как правило, превышающего 0,3 МПа. При этом, в соответствии с законом Генри, с ростом парциального давления кислых компонентов пропорционально увеличивается и расход физических абсорбентов. Однако, при глубокой очистке газа от кислых компонентов физические растворители могут не справиться с поставленной задачей, и потребуется вводить дополнительные ступени очистки. В некоторых случаях, в зависимости от состава кислых компонентов, сочетание физической абсорбции и дополнительных ступеней очистки является экономически более выгодным, чем отдельная аминовая очистка.

Смешанные процессы очистки природного газа используют преимущества как физических, так и химических абсорбентов. Смешанные абсорбенты применяются для очистки газа с высоким содержанием кислых компонентов, и при этом достигается глубокая степень очистки. Эта особенность делает абсорбцию смешанными абсорбентами лидером среди процессов подготовки газа. Так, например, смешанный процесс «Сульфинол», разработанный компанией Shell, является одним из наиболее распространенных процессов подготовки газа в СПГ-индустрии. [104] В то же время, разновидность этого процесса – «Сульфинол-D», который компания разработала специально для завода СПГ на Сахалине, обладает серьезными недостатками, вследствие чего процесс был заменен на процесс ADIP-X (абсорбентом выступает водный раствор МДЭА с пиперазином в качестве активатора).

Таблица 4 – Абсорбционные процессы удаления кислых примесей из природного газа

Группы процессов	Примеры	Преимущества	Недостатки
Химическая абсорбция	Абсорбция водными растворами аминов (МЭА, ДГА, ДЭА, ДИПА, МДЭА, аМДЭА), Flexorb, Benfield	Глубокая очистка от H_2S и CO_2 . Меньше потерь углеводородов вследствие их низкой растворимости в абсорбентах.	Низкая степень удаления меркаптанов вследствие их низкой растворимости в абсорбентах. Высокая энергоемкость процесса регенерации и охлаждения амина.
Физическая абсорбция	Селексол (Selexol [®]), Флюор (Fluor [®] Solvent), Пьюрисол (Purisol [®])	Низкий расход энергии на регенерацию растворителя. Эмиссия парниковых газов ниже, чем на установках аминовой очистки.	Абсорбция некоторой части углеводородов, что снижает теплотворную способность газа. Более сложный дизайн установки по сравнению с установкой аминовой очистки.
Гибридная абсорбция (физико-химическая)	Сульфинол (Sulfinol), Укарсол (UCARSOL [™]), Экосорб ADIP-X	Возможно почти полное удаление H_2S , CO_2 и COS	Абсорбция углеводородов

Основные абсорбционные процессы очистки природного газа представлены в таблице 4. Однако не всегда качество абсорбционной очистки газа может соответствовать сегодняшним жестким требованиям к выбросам серы при сгорании топлива. При производстве СПГ в качестве топлива очищенный газ с установки удаления кислых компонентов должен быть подвергнут более тонкой очистке другими процессами, например, адсорбции на молекулярных ситах, специально разработанных под удаление серосодержащих соединений, таких как серооксид углерода (COS) или меркаптаны.

Осушка газа

Важную роль в подготовке природного газа при производстве СПГ играют процессы его осушки. Одним из основных технологических

параметров подготовки природного газа к его сжижению является температура точки росы по влаге. Осушка газа направлена на предотвращение образования газовых гидратов в технологических трубопроводах и аппаратах на технологических стадиях сжижения при производстве СПГ. Гидраты и газовые гидраты, отлагаясь в газопроводах и технологическом оборудовании, уменьшают их сечение, увеличивая гидравлические сопротивления, а иногда приводят к аварийным остановкам.

Так как в природном газе при определенных термобарических условиях содержится растворенная влага, а также в крупнотоннажном производстве СПГ преобладают аминовые процессы очистки газа от кислых компонентов, где в результате химической реакции кислых компонентов газа с аминовыми растворами в системе образуется вода, которая увеличивает содержание влаги в очищенном газе, то этим определяется место установки осушки газа в технологической цепочке. Установки осушки газа размещаются после установки очистки от кислых компонентов. Требования к содержанию влаги в природном газе менее $1 \cdot 10^{-6}$ м³ /нм³ могут быть обеспечены только адсорбцией на молекулярных ситах (цеолитах). В литературе приводятся данные о способности цеолитов осушать природный газ до требуемых показателей при производстве СПГ и, например, цеолит марки 4А позволяет снизить содержание влаги в СПГ до $0,1 \cdot 10^{-6}$ м³ /нм³, что соответствует температуре точки росы минус 95 °С. [26, 113] В таблице 8 представлены основные марки цеолитов и адсорбируемые ими молекулы

Таблица 5– Основные марки промышленных молекулярных сит

Марка цеолита	Диаметр пор, Å	Российский аналог	Адсорбируемые молекулы
3A	3	КА	H ₂ O, NH ₃
4A	4	NaA	H ₂ O, NH ₃ этанол, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆
5A	5	CaA	H ₂ O, NH ₃ этанол, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ п-C ₄ H ₉ OH, п-C ₄ H ₁₀ , C ₃ H ₈ ...C ₂₂ H ₄₆ , R-12
13X	10	NaX	H ₂ O, NH ₃ этанол, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ п-C ₄ H ₉ OH, п-C ₄ H ₁₀ , C ₃ H ₈ ...C ₂₂ H ₄₆ , R-12 другие молекулы с эффективным диаметром менее 10Å

Адсорбция на молекулярных ситах является разновидностью физической адсорбции. Как отмечается в работе в отличие от других адсорбентов, у которых поглотительная способность зависит от влажности газа, адсорбционная способность цеолитов остается постоянной и существенно не зависит от содержания влаги в газе. Установки осушки могут включать комбинированные слои адсорбента с целью одновременного удаления влаги и других нежелательных компонентов в одном аппарате. Осушка на молекулярных ситах при низком содержании углекислоты в природном газе (менее 1 %) может заменить аминовую очистку

Исследование динамики охлаждения смесей компонентов природного газа

Энергоэффективность процесса охлаждения природного газа зависит от состава газа и выбранного давления. Так как основу природного газа составляют метан, этан и пропан (бутаны после очистки газа от тяжелых углеводородов присутствуют в незначительном количестве: сумма углеводородов C₄+ не должна превышать 2,4 %, также см. таблицу 3.18), в качестве модели для дальнейших исследований была выбрана смесь данных

компонентов. Известно, что чистые вещества конденсируются при постоянной температуре и при заданном давлении. Кривая охлаждения чистого метана при произвольно выбранном докритическом давлении 2 МПа приведена на рисунке 3.42 (состав смеси 1,0:0:0). При данном давлении температура конденсации метана составляет минус 108 °С. Для перевода метана из газообразного состояния в жидкое при данной температуре необходимо от каждого киломоля метана отвести 5,5 МДж теплоты. Процесс конденсации метана представлен на диаграмме горизонтальным отрезком на изотерме минус 108 °С.

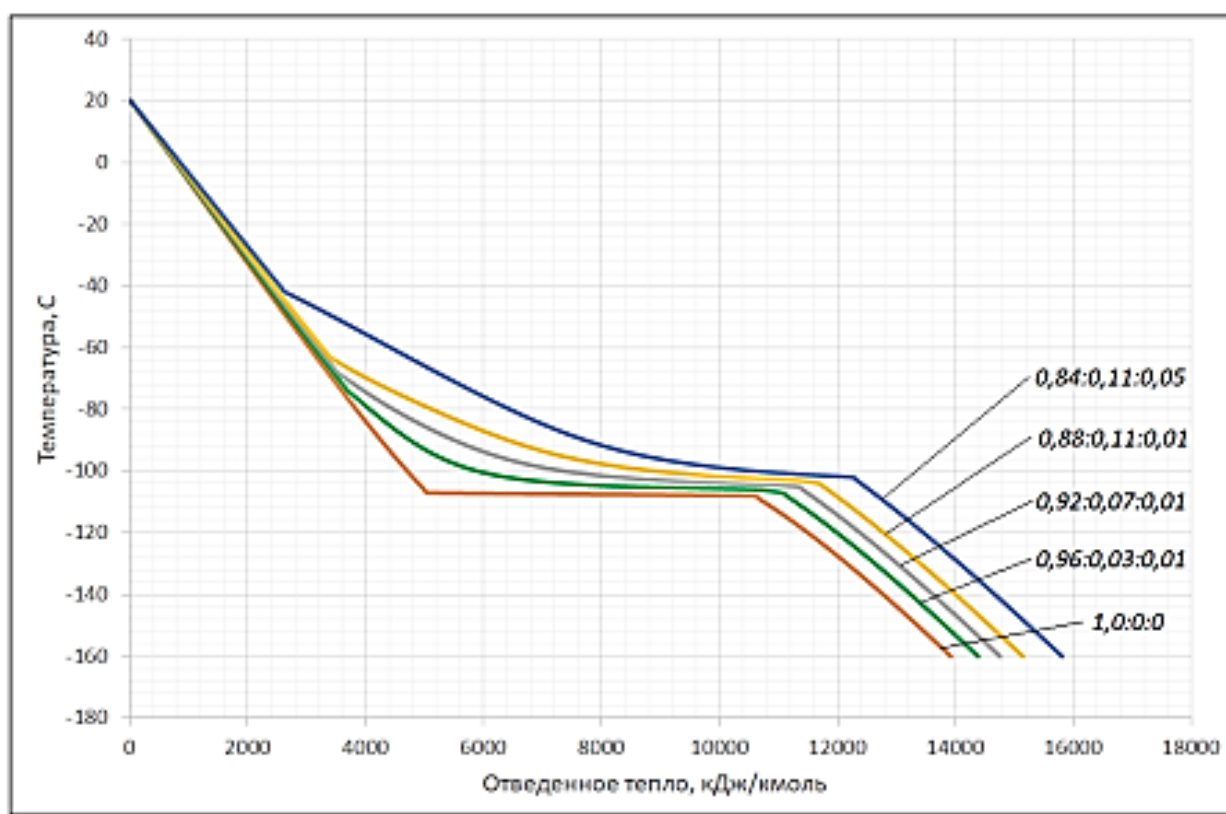


Рисунок 23 – Кривые охлаждения смесей метана, этана и пропана разного состава при давлении 2 МПа: над кривыми указан мольный состав смеси метан : этан : пропан

Как видно, добавление к метану 3 % этана и 1 % пропана видоизменяет кривую охлаждения: она становится более полой. Смесь компонентов конденсируется в интервале температур, а границы этого интервала зависит от состава смеси. Видно, что увеличение содержания

этана смещает начало конденсации смеси в область более высоких температур. Такое же влияние оказывает добавление пропана. Также можно отметить, что добавление в смесь более высококипящих компонентов увеличивает общее количество отводимой теплоты в процессе конденсации.

Так, смесь, содержащая:

– 96 % метана, 3 % этана и 1 % пропана, требует для полной конденсации 7,4 МДж на 1 кмоль смеси;

– 92 % метана, 7 % этана и 1 % пропана

– 7,75 Мдж/кмоль

– 88 % метана, 11 % этана и 1 % пропана

– 8,2 Мдж/кмоль;

– 84 % метана, 11 % этана и 5 % пропана

– 9,6 Мдж/кмоль.

На весь процесс охлаждения от температуры плюс 20 °С (температура окружающей среды), конденсации и переохлаждения до температуры минус 160 °С требуется отвод теплоты для смеси, содержащей:

– 100 % метана

– 13,93 Мдж/кмоль;

– 96 % метана, 3 % этана и 1 % пропана

– 14,38 МДж/кмоль;

– 92 % метана, 7 % этана и 1 % пропана

– 14,76 Мдж/кмоль;

– 88 % метана, 11 % этана и 1 % пропана

– 15,14 Мдж/кмоль;

– 84 % метана, 11 % этана и 5 % пропана

– 15,81 Мдж/кмоль.

Таким образом, более жирный газ требует более высоких энергозатрат на сжижение по сравнению с процессом сжижения сухого газа. Для исследования влияния давления на процесс охлаждения и конденсации была выбрана смесь, содержащая 92 % метана, 7 % этана и 1 % пропана.

Рассматривался процесс охлаждения смеси от температуры 20 °С до минус 160 °С при давлении 2, 3,7, 5, 7 и 10 МПа. Охлаждение смеси при давлении 2, 3,7 или 5 МПа в определенный момент приводит к образованию двухфазного потока. При давлении 2 МПа двухфазная область соответствует интервалу температур от минус 69 до минус 104 °С; при давлении 3,7 МПа – от минус 60 до минус 85 °С; при давлении 5 МПа – от минус 58 до минус 73 °С.

При давлениях 7 и 10 МПа двухфазная область отсутствует. Следовательно, повышение давления до сверхкритических значений позволяет избежать перекачки двухфазного потока по технологическим трубопроводам. Кривые охлаждения смеси для разных значений давления представлены на рисунке 24.

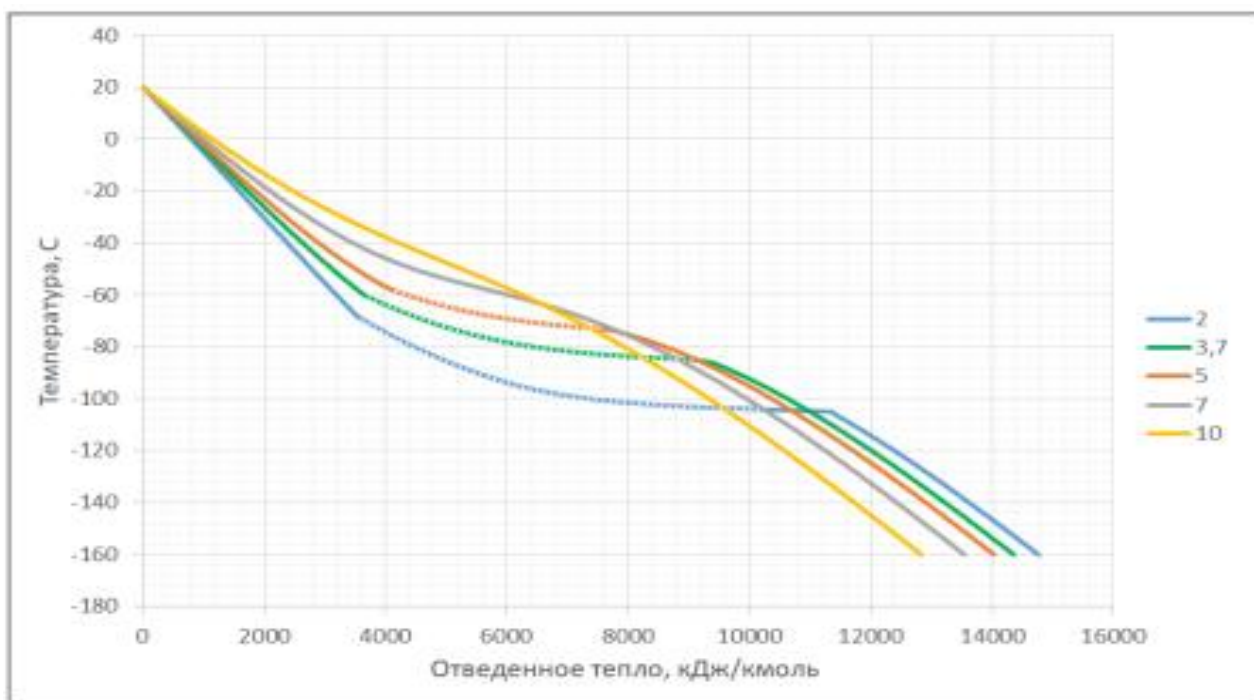


Рисунок 24 – Кривые охлаждения смеси метана, этана и пропана при разных давлениях: справа указаны значения давления в МПа; точками на кривых обозначена двухфазная область

Исследования также показали, что увеличение давления потока газа способствует отводу теплоты от него. Так, для сжижения вышеобозначенной смеси метана, этана и пропана требуется отвести

теплоту в количестве:

- при давлении 2 МПа
- 14,76 МДж/кмоль;
- при давлении 3,7 МПа
- 14,35 МДж/кмоль;
- при давлении 5 МПа
- 14,03 МДж/кмоль;
- при давлении 7 МПа
- 13,54 МДж/кмоль;
- при давлении 10 МПа
- 12,83 МДж/кмоль. Т. е., повышение давления природного газа

повышает эффективность отвода теплоты.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (CONCLUSION)

Для каждой из технологий получения СПГ существует свой диапазон производительности, в котором та или иная технология эффективна. Например, открытые циклы с детандерами применяются только в малотоннажном производстве, а каскадные процессы с двумя или тремя циклами – в средне- или крупнотоннажном.

Анализ литературных источников, в которых приведены данные по производительности одной технологической линии по той или иной технологии, позволил разработать диаграмму, представленную на рисунке 22.

Проведенные аналитические исследования литературных источников показали, что наиболее эффективными крупнотоннажными процессами сжижения в настоящее время являются процессы с предварительным охлаждением пропаном или смесевым хладагентом (СХА). Эти технологии были выбраны для исследования. Были проведены подробный анализ и сравнение эффективности технологий AP-C3MR™ и Shell DMR™ в арктических условиях. Проведенные оптимизационные расчеты процессов сжижения показали, что реализация преимуществ холодного климата возможна либо через общее

снижение энергозатрат, либо через увеличение производительности технологических линий СПГ.

Создание более эффективных технологических процессов СПГ связано с проблемой точности предсказания термодинамических свойств углеводородных смесей, например, при применении смесевых хладагентов (СХА). Применение смесевых хладагентов связано с необходимостью максимально приблизить кривые охлаждения природного газа и используемого хладагента с целью уменьшения энергетических затрат на сжижение. Близкое взаимное расположение кривых испарения и охлаждения свидетельствует о снижении необратимых затрат энергии в цикле, т.е. такой процесс является энергоэффективным. Поскольку состав хладагента зависит от состава сжижаемого газа, то для каждого месторождения приходится решать задачу подбора СХА. На основе проведенных исследований предложена графическая методика подбора состава СХА для холодильных циклов

При адсорбционной осушке природного газа снижение температуры потока природного газа, поступающего на адсорбцию, позволит уменьшить массу загрузки адсорбента, металлоемкость аппарата, снизить расход газов регенерации и охлаждения, а также снизить расход топливного газа. Следовательно, при размещении установки адсорбционной осушки между ступенями цикла предварительного охлаждения, без дополнительных энергозатрат на охлаждение потока природного газа можно значительно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты на осушку газа.

При сжижении природного газа энергозатраты процесса охлаждения и конденсации зависят от состава сырья и давления природного газа на входе в установку. Более жирный газ требует более высоких энергозатрат на сжижение по сравнению с процессом сжижения сухого газа. Так, например, по сравнению с чистым метаном добавление к метану 7 % этана и 1 % пропана повышает энергозатраты на сжижение на 6 %. С другой стороны, увеличение давления входного потока газа повышает эффективность отвода теплоты от него. Исследования показали, что для сжижения смеси метана, этана и пропана в

соотношении 92 % метана, 7 % этана и 1 % пропана требуется отвести теплоту в количестве:

- при давлении 2 МПа
- 14,76 МДж/кмоль;
- при давлении 3,7 МПа
- 14,35 МДж/кмоль
- при давлении 5 МПа
- 14,03 МДж/кмоль;
- при давлении 7 МПа
- 13,54 МДж/кмоль;
- при давлении 10 МПа
- 12,83 МДж/кмоль. Т. е

повышение давления природного газа на входе в технологическую линию производства СПГ позволяет снизить энергозатраты на отвод теплоты. Кроме того, повышение давления до сверхкритических значений позволяет избежать перекачки двухфазного потока по технологическим трубопроводам, тогда как критическое давление смеси, в свою очередь, зависит от состава смеси.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ (CONFLICT OF INTEREST)

Авторы подтверждают, что представленные данные не содержат конфликта интересов.

БИБЛИОГРАФИЯ (BIBLIOGRAPHY)

1. Техника низких температур / Под ред. Е.И. Микулина, И.В. Марфениной, А.М. Архарова. – Москва : Изд. Энергия, 1975. - 512 с. – Текст: Непосредственный.
2. Бродянский, В.М. Термодинамические основы криогенной техники / В.М. Бродянский, А.М. Семенов. - М.: Энергия, 1980. – 448 с. – Текст : - непосредственный.
3. Платунов, Е.С. Физика низких температур: учеб. пособие / Е.С. Платунов. - СПб : СПбГУНиПТ, 2005. - 258 с. -непосредственный.
4. Сулейманов, Р.Э. Технологии получения сжиженного природного газа / Р.Э. Сулейманов, Е.Б. Федорова, В.Б. Мельников, А.Г. Касенов, В.Д. Ким, П.В. Климов, Ю.В. Пимшин // Нефть и газ (Республика Казахстан). - 2017. - № 2. - С. 130-145.
5. Пат. 2645185 Российская Федерация, МПК F25J 1/00 (2006.01). Способ сжижения природного газа по циклу высокого давления с предохлаждением этаном и переохлаждением азотом "арктический каскад" и установка для его осуществления [Текст] : № 2017108800 : заявл. 16.03.2017 : опубл. 16.02.2018 / Минигулов Р.М., Руденко С.В., Васин О.Е.; заявитель Публичное Акционерное Общество "НОВАТЭК" – 12 с. – Текст : непосредственный.