И. А. Мнушкин (к.т.н., ген. дир.) ¹, Е. В. Ерохин (инж., асп.) ^{1,2}, А. М. Сыркин (к.х.н., проф.) ²

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНОГО ГЕЛИЙСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АЗОТА

¹ Научно-исследовательский проектный институт нефти и газа «ПЕТОН»
450071, г. Уфа, пр. С. Юлаева, 60/1; тел. (347)2468709, e-mail: mnushkin@peton.ru, erochin777@mail.ru

² Уфимский государственный нефтяной технический университет,
кафедра общей, аналитической и прикладной химии
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; тел. (347)2431632, e-mail: syrkinam@mail.ru

I. A. Mnushkin, E. V. Erokhin, A. M. Syrkin

COMPLEX PROCESSING OF NATURAL HELIUM-CONTAINING HYDROCARBON GAS WITH HIGH NITROGEN CONTENT

«SRDI OG «PETON»

60/1, Prospect S. Yulaeva Str., 450071, Ufa, Russia; tel. (347)2468709, e-mail: mnushkin@peton.ru,
erochin777@mail.ru

Ufa State Petroleum Technological University

1, Kosmonavtov Str., 450062, Ufa, Russia; tel. (347)2431632, e-mail: syrkinam@mail.ru

Разработана технология дополнительного максимального полного извлечения ценных компонентов из природного углеводородного газа с повышенным содержанием азота. Переработку осуществляют в трех блоках: в блоке выделения этана и ШФЛУ из углеводородного газа, где очищенный и осушенный природный газ разделяется на метановую фракцию высокого и среднего давления, этановую фракцию, широкую фракцию легких углеводородов и метан-азотную смесь; в блоке удаления азота и выделения гелиевого концентрата из метан-азотной смеси, где метан-азотная смесь разделяется на метановую фракцию низкого давления, азот низкого и среднего давления, сбрасываемые в атмосферу, жидкий азот, используемый в блоке тонкой очистки и сжижения гелия, и гелиевый концентрат, перерабатываемый с выделением гелия или отводимый в качестве товарного продукта; в блоке тонкой очистки и сжижения гелия, где из гелиевого концентрата выделяется чистый гелий, также в процессе образуются газообразные сдвиги, содержащие в основном азот и сбрасываемые в атмосферу, а также жидкий азот, используемый в качестве товарной продукции. Достигаемый технический результат: максимальная рекуперация тепла, снижение энергозатрат.

Ключевые слова: гелиевый концентрат; гелий; жидкий азот; метан-азотная смесь; метановая фракция; природный газ; широкая фракция легких углеводородов; этановая фракция.

Invention relates to additional maximum full extraction of valuable components from natural gas. Method for complex processing of natural hydrocarbon gas with high nitrogen content is carried out in three units: in extraction of ethane and NGL from hydrocarbon gas, where purified and dried natural gas is separated into methane fraction of high and intermediate pressure, ethane fraction, wide fraction of light hydrocarbons and methane-nitrogen mixture; in removal of nitrogen and separation of helium concentrate from methane-nitrogen mixture, where methane-nitrogen mixture is separated into methane fraction of low pressure, nitrogen low and medium pressure discharged into atmosphere, liquid nitrogen is used in fine purification and liquefaction of helium, and helium concentrate, processed with extraction of helium or discharged as a commercial product; in fine purification and liquefaction of helium, where from helium concentrate is released pure helium, during formation of gaseous vent gases containing, mainly, nitrogen and discharged into atmosphere, liquid nitrogen is used as a commercial product. Technical result is maximum heat recovery, reduced power consumption.

Key words: ethane fraction; helium; helium concentrate; liquid nitrogen; methane fraction; methane-nitrogen mixture; natural gas; wide fraction of light hydrocarbons.

Дата поступления 05.04.18

Природный углеводородный газ, основным компонентом которого является метан, широко используется в качестве газообразного топлива промышленного и бытового назначения. Однако наряду с метаном в состав природного углеводородного газа входит большое число примесных органических и неорганических компонентов: этан и более тяжелые углеводороды, вода, сероводород, меркаптан, диоксид углерода, гелий, азот. Природный газ различных месторождений существенно отличается как по содержанию примесей, так и по их набору ^{1,2}.

Особенностью примесных компонентов является то, что с одной стороны, эти компоненты снижают теплотворную способность природного углеводородного газа как топлива и представляют собой балласт, удорожающий транспортировку природного углеводородного газа, а с другой стороны, все эти примеси, кроме воды, являются достаточно ценным сырьем для химической и нефтехимической промышленности с возможностью дальнейшего производства полимеров, топлива для автомобильного транспорта, серы, метанола, благородного газа, аммиака, азотной кислоты и другой продукции.

Эта ситуация особенно характерна для новых проектируемых газоперерабатывающих заводов мощностью от 20 до 70 млрд $\text{м}^3/\text{год}$ по перерабатываемому газу, относящихся уже к мультитоннажным производствам, которые смогут обслуживать одновременно несколько месторождений природного газа. Так, например, на одном мультитоннажном газоперерабатывающем заводе в Иркутской области предполагается перерабатывать природный газ сразу с нескольких месторождений: Ковыктинского (40 млрд $\text{м}^3/\text{год}$), Чиканского и Ангара-Ленского (18 млрд $\text{м}^3/\text{год}$) ^{3,4}.

При освоении мощных газовых месторождений становится целесообразным одновременное извлечение широкого спектра примесей из добываемого природного углеводородного газа, вплоть до его покомпонентного разделения, однако анализ технической и патентной литературы свидетельствует о том, что существующие технические решения направлены, в основном, на извлечение одной характерной примеси или группы однотипных примесей ^{5–11}.

Для комплексного практически покомпонентного извлечения из природного углеводородного газа с повышенным содержанием азота всех содержащихся в нем примесей, снижающих его теплотворную способность, формирования из выделенных примесей потоков товарных продуктов или сырья для ассоциированных газохимических производств, а также

оптимального распределения систем нагрева и охлаждения технологических потоков, обеспечивающих максимальную рекуперацию тепла в системе и, как следствие, снижение энергозатрат для создания холодильных циклов криогенного разделения газов, вплоть до гелия, нами предлагается технология, включающая следующие стадии:

(а) подача потока осушенного и очищенного природного газа в отделение захлаживания потока исходного сырья и разделения его на первый и второй газовый потоки, их охлаждения и частичной конденсации за счет теплообмена с набором хладагентов с последующим смешением охлажденных первого и второго газовых потоков в объединенный охлажденный поток;

(б) подача объединенного охлажденного потока в первый сепаратор с получением отсепарированного третьего газового потока и отсепарированной первой жидкой фазы;

(в) разделение третьего газового потока на четвертый и пятый газовый потоки, которые затем охлаждают, причем четвертый газовый поток подвергают глубокому охлаждению за счет теплообмена с хладагентом, а пятый газовый поток охлаждают за счет его расширения в турбодетандере с получением частично охлажденного пятого газового потока;

(г) разделение методом ректификации в первой ректификационной колонне глубоко охлажденного четвертого газового потока, частично охлажденного пятого газового потока и отсепарированной первой жидкой фазы в отделении дегетанизации жидкого потока углеводородов на дегетанизованный газовый поток с преимущественным содержанием метана, азота и гелия, отводимые с верха первой ректификационной колонны, и первый остаток, преимущественно содержащий этан, пропан и более тяжелые углеводороды, отводимые с низа первой ректификационной колонны;

(д) подача первого остатка в отделение дегетанизации жидкого потока углеводородов и разделения его методом ректификации во второй ректификационной колонне на отводимую с верха второй ректификационной колонны этановую фракцию с содержанием этана не менее 98.5% мас. и отводимый с низа второй ректификационной колонны второй остаток, содержащий пропан и более тяжелые углеводороды, отводимые далее в качестве товарных продуктов или сырья для дальнейшей переработки;

(е) подача дегетанизованного газового потока со стадии (г) в отделение конденсации и отпарки метан-азотной смеси из жидкого по-

тока углеводородов, в котором производят его охлаждение и частичную конденсацию набором низкотемпературных технологических потоков с последующим сепарированием охлажденного деэтанализованного газового потока во втором сепараторе с получением отсепарированного шестого газового потока, содержащего преимущественно азот и гелий, и отсепарированной второй жидкой фазы, содержащей преимущественно метан;

(ж) охлаждение отсепарированного шестого газового потока со стадии (е) потоками первой и второй метановых фракций среднего, третьей метановой фракции высокого давления и метан-азотной смеси и разделения его методом ректификации в третьей ректификационной колонне на метан-азотную смесь, отводимую в качестве дистиллята с верха третьей ректификационной колонны, и метановую фракцию, отводимую в качестве четвертого остатка с низа третьей ректификационной колонны;

(з) разделение метановой фракции со стадии (ж) на три части и их дросселирование с получением первой и второй метановых фракций высокого давления и первой метановой фракции среднего давления;

(и) подача метан-азотной смеси со стадии (ж) в отделение захлаживания и деазотирования метан-азотной смеси, где производят ее охлаждение и частичную конденсацию за счет теплообмена с набором хладагентов и последующим сепарированием в третьем сепараторе с получением отсепарированного седьмого газового потока и отсепарированной третьей жидкой фазы, с преимущественным содержанием метана и азота в третьем сепараторе;

(к) разделение методом ректификации отсепарированной третьей жидкой фазы в четвертой ректификационной колонне на метановую фракцию низкого давления, отводимую с низа четвертой ректификационной колонны, и первый поток азота низкого давления, отводимый с верха четвертой ректификационной колонны;

(л) разделение первого потока азота низкого давления со стадии (к) на второй поток и третий поток азота низкого давления, второй поток азота низкого давления сбрасывают в атмосферу, а третий поток азота низкого давления компримируют, охлаждают и разделяют на первый поток азота среднего давления и второй поток азота среднего давления, первый поток азота среднего давления дросселируют и используют в качестве хладагента на стадии (и), а второй поток азота среднего давления дросселируют с частичной конденсацией и подают в четвертый сепаратор, где разделяют с обра-

зованием четвертого потока азота низкого давления, который возвращают на компримирование, и первого потока жидкого азота, который используют в качестве орошения четвертой ректификационной колонны на стадии (к);

(м) охлаждение отсепарированного седьмого газового потока со стадии (и) потоком первого гелиевого концентрата и первым потоком азота среднего давления со стадии (л) и разделение методом ректификации в пятой ректификационной колонне на первый гелиевый концентрат, отводимый с верха пятой ректификационной колонны, и остаток, который подают в четвертую ректификационную колонну на стадию (к) выше точки ввода третьей жидкой фазы, в качестве орошения на стадии (м) применяют первый поток жидкого азота со стадии (л);

(н) подача первого гелиевого концентрата со стадии (м) в отделение компримирования и очистки гелиевого концентрата от масла в сепараторе, с получением потока первично очищенного компримированного гелиевого концентрата;

(о) подача первично очищенного компримированного гелиевого концентрата в отделение каталитической и адсорбционной очистки гелиевого концентрата, где присутствующие в первом гелиевом концентрате примеси водорода и метана окисляют кислородом в присутствии катализатора до воды и углекислого газа с последующей их сепарацией в пятом сепараторе и адсорбцией на цеолитном адсорбенте с получением вторично очищенного компримированного гелиевого концентрата;

(п) регенерация цеолитного адсорбента термическим способом при противоточной продувке адсорбента азотом, при этом сброс гелия из адсорбера, находящегося на стадии регенерации, производят в отделении обработки гелиевых сдувок;

(р) охлаждение гелиевым хладагентом и частичной конденсацией вторично очищенного компримированного гелиевого концентрата с последующей сепарацией в шестом сепараторе с получением первого потока гелия и второго потока жидкого азота;

(с) подача второго потока жидкого азота в отделение хранения жидкого азота, где его хранят и откуда подают потребителям внутри гелиевого производства;

(т) очистка первого потока гелия от микропримесей углеводородов на активированном угольном адсорбенте и последующая его фильтрация от захваченных частиц активированного угля с получением первого очищенного потока гелия;

(у) регенерация угольного адсорбента производится методом «качелей давления» с направлением газов, выделяющихся при регенерации адсорбента, в отделение обработки гелиевых сдувок;

(ф) подача газов регенерации со стадии (у) и сбросного гелия со стадии (п) в отделение обработки гелиевых сдувок, где происходит их накопление и подача их на стадию (н) для увеличения степени извлечения гелия из природного газа;

(х) подача первого очищенного потока гелия со стадии (т) в отделение сжижения и доочистки гелия, где производят его охлаждение гелиевым хладагентом до температуры 80 К и очистку на активированном угле от азота с получением второго очищенного потока гелия;

(ц) охлаждения гелиевым хладагентом второго очищенного потока гелия со стадии (х) до температуры 20 К и его последующей адсорбционной очистки на активированном угле от неона, с получением третьего очищенного потока гелия;

(ч) охлаждения и частичной конденсации второго очищенного потока гелия за счет его расширения в турбодетандере и последующая полная конденсация за счет теплообмена с гелиевым хладагентом с получением жидкого гелия;

(ш) дополнительное охлаждение части первого очищенного потока гелия со стадии (х) после охлаждения и части второго очищенного потока гелия со стадии (ч) за счет расширения в турбодетандерах с получением из первого очищенного потока гелия хладагента высокого давления, а из второго очищенного потока гелия — хладагента низкого давления и использование этих потоков в качестве хладагента на стадиях (х), (ц) и (ч);

(ш) подача гелия низкого и высокого давления со стадии (ш) в отделение компримирования гелия низкого и высокого давления, где эти потоки компримируют и отправляют на смешение с первым очищенным потоком гелия на стадии (х);

(э) подача жидкого гелия, получаемого на стадии (ч), в отделение хранения жидкого гелия, где его хранят и отгружают в качестве товарной продукции.

Таким образом, предлагаемая технология позволит решить задачу покомпонентного извлечения из природного углеводородного газа всех примесей, содержащихся в метане и снижающих его теплотворную способность, формирования из выделенных примесей потоков товарных продуктов или сырья газохимических производств.

Литература

1. Канторович А. Э., Коржубаев А. Г., Эдер Л. В. Канторович А. Э. Сырьевая база и перспективы развития гелиевой промышленности России и мира // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. — 2006. — №2. — С.17-24.
2. Столыпин В. И., Шахов А. Д., Сыркин А. М. и др. Совершенствование адсорбционного процесса осушки и очистки природного газа на гелиевом заводе ООО «Оренбурггазпром» // Химическая технология. — 2006. — №11. — С.18-23
3. Коржубаев А.Г., Филимонова И.В. Перспективы комплексного развития нефтяной и газовой промышленности Восточной Сибири и Дальнего Востока // Газовая промышленность. — 2011. — №6. — С.10-16.
4. Ерохин Е.В. Становление и перспективы промышленного производства гелия из природных газов в России // Актуальные проблемы технических, естественных и гуманитарных наук: Матер. междуна. науч.-технич. конф, вып 9. — Уфа: изд-во УГНТУ, 2015. — С.46-48.
5. Патент РФ №2185226. Способ удаления азота из природного газа / Чикарелли Л. // Опубл. 20.07.2002.
6. Патент РФ №2459160. Способ выделения этановой фракции / Шеин А.О. // Б.И. — 2012. — №23.
7. Патент РФ №2486131. Способ получения гелия / Шмидт Х. // Б.И. — 2013. — №18.

References

1. Kantorovich A.E., Korzhubaev A.G., Eder L.V., Kantorovich A.E. *Raw materials base and prospects for the development of helium industry in Russia and the world* [Syr'yevaya baza i perspektivy razvitiya geliyevoy promyshlennosti Rossii i mira]. *Mineral resources of Russia. Economics and Management* [Mineral'nyye resursy Rossii. Ekonomika i upravleniye], 2006, no.2, pp.17-24.
2. Stolypin V.I., Shakhov A.D., Syrkin A.M. et al. *Improvement of the adsorption process of drying and purification of natural gas at the helium plant of LLC Orenburggazprom* [Sovershenstvovaniye adsorbtsionnogo protsessa osushki i ochistki prirodnogo gaza na geliyevom zavode ООО «Orenburggazprom»]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2006, no.11, pp.18-23.
3. Korzhubaev A.G., Filimonova I.V. *Prospects for the integrated development of the oil and gas industry in Eastern Siberia and the Far East* [Perspektivy kompleksnogo razvitiya neftyanoy i gazovoy promyshlennosti Vostochnoy Sibiri i Dal'nego Vostoka]. *Gazovaya promyshlennost'* [The gas industry], 2011, no.6, pp.10-16.
4. Erokhin E.V. *Stanovleniye i perspektivy promyshlennogo proizvodstva geliya iz prirodnikh gazov v Rossii* [Formation and prospects of industrial production of helium from natural gases in Russia]. *Aktual'nyye problemy tekhnicheskikh, yestestvennykh i gumanitar-*

8. Патент РФ №2502545 Способ переработки природного газа и устройство для его осуществления / Лебедев Ю.В., Новиков Д.В., Юмашев А.Б. и др. // Б.И.— 2013.— №36.
9. Патент РФ на полезную модель №44801. Установка низкотемпературного разделения углеводородного газа / Иванов С.И., Михайленко С.А., Столыпин В.И. и др. // Б.И.— 2005.— №9.
10. Патент РФ №2460022. Способ и устройство для обработки потока углеводородов / Чинг Дж., Вани А. // Оpubл. 27.08.2012.
11. Патент РФ №2478569. Способ извлечения гелия из природного газа / Столяревский А.Я. // Оpubл. 10.04.2013.
5. Chikarelli L. *Sposob udaleniya azota iz prirodnogo gaza* [Method of nitrogen removal from natural gas]. Patent RF, no.2185226, 2002.
6. Shein A.O. *Sposob vydeleniya etanovoy fraktsii* [Method of separation of ethane fraction]. Patent RF, no.2459160, 2012.
7. Schmidt H. *Sposob polucheniya geliya* [Method of obtaining helium]. Patent RF, no. 2486131, 2013.
8. Lebedev Yu.V., Novikov D.V., Yumashev A.B. *Sposob pererabotki prirodnogo gaza i ustroystvo dlya yego osushchestvleniya* [Method of processing natural gas and a device for its implementation]. Patent RF, no.2502545, 2013.
9. Ivanov S.I., Mikhaylenko S.A., Stolypin V.I. *Ustanovka nizkotemperaturnogo razdeleniya uglevodorodnogo gaza* [Installation of low-temperature hydrocarbon gas separation]. RF Patent RF, no.44801, 2005.
10. Ching J., Vani A. *Sposob i ustroystvo dlya obrabotki potoka uglevodorodov* [A method and apparatus for treating a hydrocarbon stream]. Patent RF, no.2460022, 2012.
11. Stolyarevsky A.Ya. *Sposob izvlecheniya geliya iz prirodnogo gaza* [Method of extraction of helium from natural gas]. Patent RF, no.2478569, 2013.