

**Пример технологической разработки
УСТАНОВКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ МЕТАНОЛА
ИЗ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА мощностью 10 тыс.т/год
2014 г.**

Введение

1. Основные технологические стадии

- 1.1. Ввод попутного нефтяного газа на Установку метанола М-10 и его распределение
- 1.2. Компрессия попутного нефтяного газа
- 1.3. Сероочистка попутного нефтяного газа
- 1.4. Конверсия попутного нефтяного газа
 - 1.4.1. Предриформинг
 - 1.4.2. Риформинг
- 1.5. Охлаждение конвертированного газа
- 1.6. Компрессия конвертированного газа и циркуляционного газа
- 1.7. Синтез метанола-сырца
- 1.8. Ректификация метанола-сырца
- 1.9. Отпарка технологического конденсата

2. Принципиальная схема

3. Материально-тепловой баланс

4. Перечень и характеристика основного оборудования

Введение

При разработке нефтяных месторождений из скважин выделяется попутный нефтяной газ (ПНГ), представляющий смесь различных газообразных углеводородов, растворенных в нефти.

Для отдаленных районов нефтедобычи проблема утилизации попутного нефтяного газа стоит весьма остро. В подавляющем большинстве случаев попутный газ сжигается на факелах.

Между тем, попутный нефтяной газ является сырьем для химических технологий.

Решением проблемы утилизации попутного нефтяного газа могут стать блочно-модульные установки производства метанола небольшой мощности, который применяется в качестве ингибитора гидратообразования на газовых месторождениях.

Технология производства метанола является хорошо освоенным промышленным процессом. Мировое производство метанола составляет около 80 млн. т/год и имеет тенденцию устойчивого роста.

Установка метанола мощностью 10 тыс. т в год (М-10) выполнена в блочно-модульном исполнении.

Расход попутного нефтяного газа составляет 860 нм³/т метанола-ректификата.

1 ОСНОВНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СТАДИИ

Производство метанола состоит из следующих основных стадий:

- ввод попутного нефтяного газа на Установку метанола М-10 и его распределение;
- компрессия попутного нефтяного газа;
- сероочистка попутного нефтяного газа;
- конверсия попутного нефтяного газа предусмотрена в две ступени:
 - адиабатический предриформинг в реакторе предриформинга на никелевом катализаторе;
 - паровая конверсия метана в трубчатой печи на никелевом катализаторе с утилизацией тепла дымовых газов на нагрев технологических потоков;
- охлаждение конвертированного газа с использованием тепла на получение пара и нагрев технологических потоков;
- компрессия конвертированного газа и циркуляционного газа;
- синтез метанола-сырца по циркуляционной схеме;
- ректификация метанола-сырца;
- отпарка технологического конденсата.

1.1 Ввод попутного нефтяного газа на Установку метанола М-10 и его распределение

Попутный нефтяной газ (ПНГ) поступает на границу Установки метанола М-10 с давлением 0,41 МПа (4,2 кгс/см²) изб. и температурой 20°С. ПНГ проходит фильтр-сепаратор F 1101, где очищается от жидкой фазы и пыли, после чего с давлением 0,29 МПа (3,0 кгс/см²) изб. и температурой 20°С распределяется на:

- основной технологический поток (всас компрессора К 2101);
- топливо в трубчатую печь риформинга (к подогревателю топливного газа Е 2307).

1.2 Компрессия попутного нефтяного газа

Для сжатия попутного нефтяного газа до давления 2,65 МПа (27,1 кгс/см²) изб., при котором ведётся процесс подготовки газа, предусмотрен поршневой компрессор К 2101 с электроприводом. Сжатие ПНГ до заданного давления осуществляется в две ступени. Межступенчатое охлаждение компримируемого газа предусмотрено в холодильнике с воздушным охлаждением с последующим отделением влаги в сепараторе (комплектная поставка компрессора К 2101).

1.3 Сероочистка попутного нефтяного газа

Для данного Базового проекта принято, что в попутном нефтяном газе содержатся следующие сернистые соединения: сероводород H₂S, меркаптаны RSH, сульфиды R₂S, дисульфиды R₂S₂, сероуглерод CS₂, тиофен и т.д. Общее содержание серы в попутном

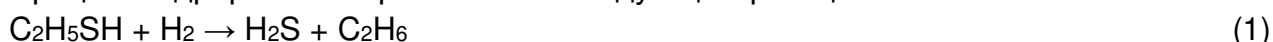
нефтяном газе, поступающем на Установку метанола М-10, принято 8 мг/нм³. Возможно кратковременное пиковое общее содержание серы до 20 мг/нм³.

Серосоединения приводят к отравлению катализаторов, применяемых в производстве метанола, как на стадии конверсии исходного газа, так и на стадии синтеза метанола. Кроме того, сернистые соединения вызывают коррозию аппаратов и трубопроводов, а также ухудшают качество продукции.

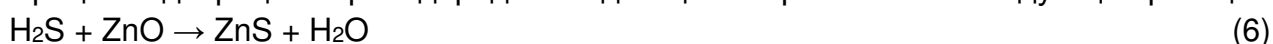
Допустимое содержание общей серы в синтез-газе, поступающем в цикл синтеза метанола на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе, составляет не более 0,06 мг/нм³, что соответствует содержанию сернистых соединений в исходном газе после сероочистки не более ~0,20 мг/нм³ с учетом увеличения объема газа в процессе конверсии.

Сероводород легко удаляется, поглощаясь окисью цинка. Поэтому очистка ведется гидрированием сернистых соединений избытком водорода с образованием сероводорода. В качестве водородсодержащего газа используется продувочный газ отделения синтеза метанола. Содержание водорода в смеси поддерживается 6÷8 % об.

Процесс гидрирования протекает по следующим реакциям:



Процесс адсорбции сероводорода оксидом цинка протекает по следующей реакции:



В качестве катализатора гидрирования сернистых соединений и поглотителя сероводорода в данной технологической схеме применен комбинированный катализатор/поглотитель (катализатор бифункционального типа). Бифункциональный катализатор представляет собой оксиды цинка, молибдена и меди.

Реакция поглощения сероводорода окисью цинка, содержащейся в комбинированном катализаторе, необратима, поэтому при насыщении катализатора серой до 30 % от общего веса необходима его замена на свежий.

Процесс сероочистки ведется при температуре 310÷320°С и давлении 2,63 МПа (26,8 кгс/см²) изб.

После очистки от серосоединений попутный нефтяной газ с температурой 280°С и давлением 2,53 МПа (25,8 кгс/см²) изб. подается в узел смешения пар/газ в отделение риформинга и далее на процесс конверсии.

1.4 Конверсия попутного нефтяного газа

Для получения конвертированного газа (синтез-газа) заданного состава, необходимого для синтеза метанола, после очистки газа от серы проводится конверсия попутного нефтяного газа с получением оксидов углерода и водорода в определенном соотношении.

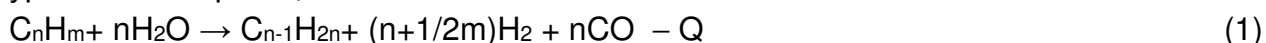
Способ конверсии определяется технологией синтеза метанола, технико-экономическими соображениями, а также географическими условиями строительства.

Для данной установки производства метанола, учитывая суровые условия Севера выбрана схема, упрощенная по подготовке газа - без использования кислорода – паровая каталитическая конверсия метана и углеводородов, содержащихся в попутном нефтяном газе.

Паровая конверсия метана и углеводородов предусмотрена в две ступени:

- адиабатический предриформинг при давлении 2,44 МПа (24,9 кгс/см²) изб. и температуре 520°С в реакторе предриформинга на никелевом катализаторе;
- паровая конверсия метана (риформинг) при давлении 2,21 МПа (22,5 кгс/см²) изб. и температуре 900°С (на выходе из реакционных труб) в трубчатой печи на никелевом катализаторе.

Паровая конверсия высших углеводородов и метана описывается следующими уравнениями реакций:



Высшие углеводороды конвертируются в соответствии с реакцией (1), реакции (2)÷(4) близки к равновесию.

1.4.1 Предриформинг

Процесс адиабатического предриформинга осуществляется в реакторе на никелевом катализаторе при давлении 2,44 МПа (24,9 кгс/см²) изб. и температуре 520°С, где пар реагирует с газообразными углеводородами (преимущественно с высшими углеводородами и частично метаном). При этом образуется конвертированный газ, содержащий H₂, CO, CO₂, CH₄ и H₂O.

Температура на входе в аппарат предриформинга должна быть не более 520°С. Более высокие температуры вызывают зауглероживание катализатора. Низкие рабочие температуры снижают скорость реакции и могут привести к проскоку высших углеводородов в печь первичного риформинга.

Соотношение пар/газ на входе в реактор предриформинга необходимо поддерживать на уровне 3,4.

Содержание высших углеводородов в частично конвертированном газе после реактора предриформинга составляет не более 0,003 % об. в пересчете на сухой газ.

Содержание метана в частично конвертированном газе на стадии предриформинга снижается от 73,4 % об. до 62,5 % об. в пересчете на сухой газ.

Преимущества применения стадии адиабатического предриформинга:

- позволяет дополнительно снять тепло дымового газа на нагрев парогазовой смеси в конвекционной зоне трубчатой печи риформинга,
- увеличение срока службы катализатора риформинга в трубчатой печи.

Кроме этого, принятая технология конверсии попутного нефтяного газа с содержанием кроме метана высших углеводородов позволяет снизить значительно расход газа на топливо по сравнению со схемами, где процесс конверсии ведется только в трубчатой печи, а также сократить габариты трубчатой печи.

1.4.2 Риформинг

Дальнейшая конверсия метана водяным паром осуществляется в реакционных трубах трубчатой печи в присутствии никелевого катализатора при давлении 2,21 МПа (22,5 кгс/см²) изб. и температуре 900°С на выходе из реакционных труб.

Конверсия метана идет с увеличением объема и с поглощением тепла (процесс является эндотермическим).

Состав конвертированного газа на выходе из печи риформинга определяется состоянием равновесия при условиях на выходе из реакционных труб (температурой, давлением), а также составом исходной смеси.

Содержание метана после трубчатой печи составляет 2,38 % об. в пересчете на сухой газ.

Принудительная тяга в топочном пространстве трубчатой печи создается с помощью дымососа К 2301, который подает дымовой газ к дымовой трубе Х2301.

Необходимое тепло для процесса конверсии подводится через стенки реакционных труб печи риформинга за счет сжигания топливного газа в ярусных горелках печи с естественной подачей воздуха.

В качестве топливного газа используются:

- при пуске – топливный попутный нефтяной газ;
- при нормальном технологическом режиме – смесь продувочных и танковых газов отделения синтеза метанола и топливного попутного нефтяного газа.

Тепло дымовых газов используется:

- на нагрев технологического газа в подогревателе E2302;
- на нагрев парогазовой смеси в подогревателе E2301;
- на перегрев пара среднего давления в перегревателе E2303;
- на нагрев попутного нефтяного газа в подогревателе E2304;
- на перегрев пара низкого давления в перегревателе E2305;
- на производство пара низкого давления в котле-утилизаторе E2306;
- на нагрев топливного газа в подогревателе E2307.

1.5 Охлаждение конвертированного газа

Конвертированный газ после стадии риформинга охлаждается от температуры 900°С до 30°С.

Тепло конвертированного газа используется:

- на производство пара среднего давления в котле-утилизаторе E2308;

- на нагрев питательной воды в подогревателе E2401;
- на нагрев деминерализованной воды в подогревателе E2402.

Окончательно конвертированный газ охлаждается до температуры 30°C в холодильнике с воздушным охлаждением EA2401.

Технологический конденсат, выделенный при охлаждении конвертированного газа, содержит растворенные при конденсации газы (H₂, CO₂, CH₄), а также аммиак, органические примеси.

Технологический конденсат, выделенный при охлаждении конвертированного газа, в смеси с технологическим конденсатом из межступенчатых сепараторов компрессора конвертированного газа подается на стадию отпарки технологического конденсата для очистки от растворенных газов и примесей.

Охлажденный конвертированный газ с температурой 30°C и давлением 2,01 МПа (20,5 кгс/см²) изб. поступает на всас компрессора конвертированного газа K3101.

1.6 Компрессия конвертированного газа и циркуляционного газа

Для сжатия конвертированного газа от давления 2,01 МПа (20,5 кгс/см²) изб. до давления 7,45 МПа (76 кгс/см²) изб. и подачи его в цикл синтеза метанола на всас циркуляционного компрессора K3201 предусмотрен поршневой компрессор K3101 с электроприводом. Сжатие конвертированного газа до заданного давления осуществляется в две ступени. Межступенчатое охлаждение конвертированного газа предусмотрено в холодильниках с воздушным охлаждением с последующим отделением влаги в сепараторах после каждой ступени компрессора (комплектная поставка компрессора K3101).

Сжатие циркуляционного газа цикла синтеза метанола от давления 7,45 МПа (76 кгс/см²) изб. до давления 7,65 МПа (78 кгс/см²) изб. осуществляется поршневым циркуляционным компрессором K3201 с электроприводом.

1.7 Синтез метанола-сырца

Синтез метанола осуществляется последовательно в двухполочном реакторе R4101 радиального типа по циркуляционной схеме.

В реакторе синтеза на низкотемпературном медьсодержащем катализаторе при давлении 7,35÷7,65 МПа (75,0÷78,0 кгс/см²) изб. и температуре 210÷240°C происходит взаимодействие оксидов углерода и водорода с образованием метанола.

Каждый полка реактора представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат, в котором катализатор расположен во внутренней корзине с перфорированными стенками. Между корпусом и корзиной предусмотрен кольцевой зазор, по которому газ проходит в слой катализатора от периферии к центру и выводится через центральную перфорированную трубу.

Процесс получения метанола описывается следующими реакциями:



Реакции образования метанола (1), (2) обратимые и сопровождаются большим выделением тепла.

Кроме основных реакций на медьсодержащем катализаторе протекает ряд побочных реакций, которые приводят к образованию простых и сложных эфиров, кетонов, альдегидов, высших спиртов.

Степень превращения исходного сырья в метанол за один проход над катализатором невелика, поэтому процесс ведут по принципу замкнутого циркуляционного контура. Циркуляцию газа обеспечивает компрессор К3201.

По мере снижения активности катализатора циркуляцию газа увеличивают для обеспечения высокой степени выделения метанола.

Свежий (конвертированный газ) содержит небольшое количество инертных газов. Для предотвращения накопления инертных газов в цикле синтеза, часть газа выводится из цикла в виде продувки.

Содержание примесей в метаноле-сырце зависит от состава свежего конвертированного газа и циркуляционного газа, а также условий ведения процесса: температуры, давления, объемной скорости.

При нормальной эксплуатации отделения синтеза метанола образование твердых осадков (парафинов) не происходит. При строгом соблюдении установленных норм технологического режима количество парафинов настолько мало, что они не препятствуют нормальному протеканию процесса синтеза метанола.

Содержание метанола в органической части метанола-сырца составляет 84,7 % масс. Содержание воды в метаноле-сырце по данной технологической схеме составляет 15 % масс., остальное примеси и растворенные газы.

Влияние давления

Повышение давления синтеза метанола ведет к смещению равновесия реакций (1), (2) в сторону увеличения образования метанола.

Особенностью медьсодержащих катализаторов, применяемых для синтеза метанола является их способность обеспечивать высокий выход метанола при относительно низких температурах 210÷260°C под давлением 5,0÷9,0 МПа (50,0÷90,0 кгс/см²) изб..

Повышенная активность катализатора при столь низких температурах обеспечивает проведение процесса синтеза метанола под давлением 5,0÷9,0 МПа (50,0÷90,0 кгс/см²) изб. с высокой скоростью.

Влияние температуры

Повышение температуры ускоряет реакции (1), (2), но снижает равновесную концентрацию метанола. Температура 210÷260°C (до 270°C на конец кампании) является оптимальной температурой процесса синтеза для медьсодержащего катализатора.

Влияние примесей

Серосоединения приводят к отравлению медьсодержащего катализатора.

Допустимое содержание общей серы в конвертированном газе (синтез-газе), поступающем в цикл синтеза метанола не должно превышать 0,06 мг/нм³.

Катализатор синтеза также отравляется хлором, мышьяком, фосфором, поэтому эти примеси должны полностью отсутствовать в синтез-газе. Максимально допустимое содержание аммиака в синтез-газе не должно превышать 10 мг/нм³.

Для получения продукта метанол-ректификата, отвечающего требованиям ГОСТ 2222-95, предусмотрена стадия ректификации метанола-сырца.

1.8 Ректификация метанола-сырца

Метанол-сырец содержит органические примеси (высшие спирты, углеводороды), воду, растворенные газы и незначительное количество легколетучих примесей (альдегиды, кетоны, диметиловый эфир).

Процесс ректификации предназначен для удаления указанных примесей из метанола-сырца и выделения готового продукта – метанола-ректификата.

Выделение метанола-ректификата происходит в две стадии: предварительная ректификация и основная ректификация.

На стадии предварительной ректификации из метанола-сырца отгоняются легколетучие примеси: альдегиды, кетоны, диметиловый эфир, растворенные газы CO, CO₂, H₂, CH₄, N₂.

Режим работы колонны предварительной ректификации следующий:

	Температура	Давление
Верх колонны	н/б 78 °С	н/б 0,08 МПа (0,8 кгс/см ²) изб.
Низ колонны	80÷88 °С	н/б 0,12 МПа (1,2 кгс/см ²) изб.

На стадии основной ректификации из метанола после предварительной ректификации выделяются высоко кипящие примеси: высшие спирты, углеводороды, отделяется вода.

Режим работы колонны основной ректификации:

	Температура	Давление
Вверху колонны	н/б 78°С	0,075 МПа (0,76 кгс/см ²) изб.
Внизу колонны	115÷128 °С	0,17 МПа (1,7 кгс/см ²) изб.

В качестве источника тепла на процесс ректификации используется пар низкого давления.

На данном этапе разработки Базового проекта технологическая схема и оборудование стадии ректификации не разрабатывается.

1.9 Отпарка технологического конденсата

Технологический конденсат, образующийся при охлаждении конвертированного газа, содержит растворенные при конденсации газы и такие примеси как аммиак и органические примеси. Отпарка технологического конденсата предназначена для удаления из конденсата указанных примесей и растворенных газов.

Очистка технологического конденсата от растворенных газов и примесей осуществляется посредством отпарки острым паром низкого давления 0,34 МПа (3,5 кгс/см²) изб.

Процесс отпарки осуществляется в колонне насадочного типа. На насадке из колец Рашига происходит тепломассообмен между технологическим конденсатом, поступающим сверху колонны и острым паром, который подается противотоком из нижней части колонны. В результате тепломассообмена примеси переходят в газовую фазу и удаляются из колонны в виде отпарного газа.

Отпарной газ, содержащий пары воды, CO₂, аммиак и следы органических веществ, сбрасывается в атмосферу через свечу.

Очищенный технологический конденсат после охлаждения до температуры 40°С подается на установку приготовления деминерализованной воды.

2. Принципиальная схема

Н101 трубчатая печь конверсии
 R101 реактор сероочистки
 R102 реактор предрифоринга
 К101 компрессор попутного газа

E101 водяной холодильник после 1ст.
 E102-1,2 котел-утилизатор
 E103 подогреватель питательной воды ВД
 E104 подогреватель дем. воды

E105 водяной холодильник
 D101 паросборник НД
 D102 паросборник ВД
 D103 деаэратор

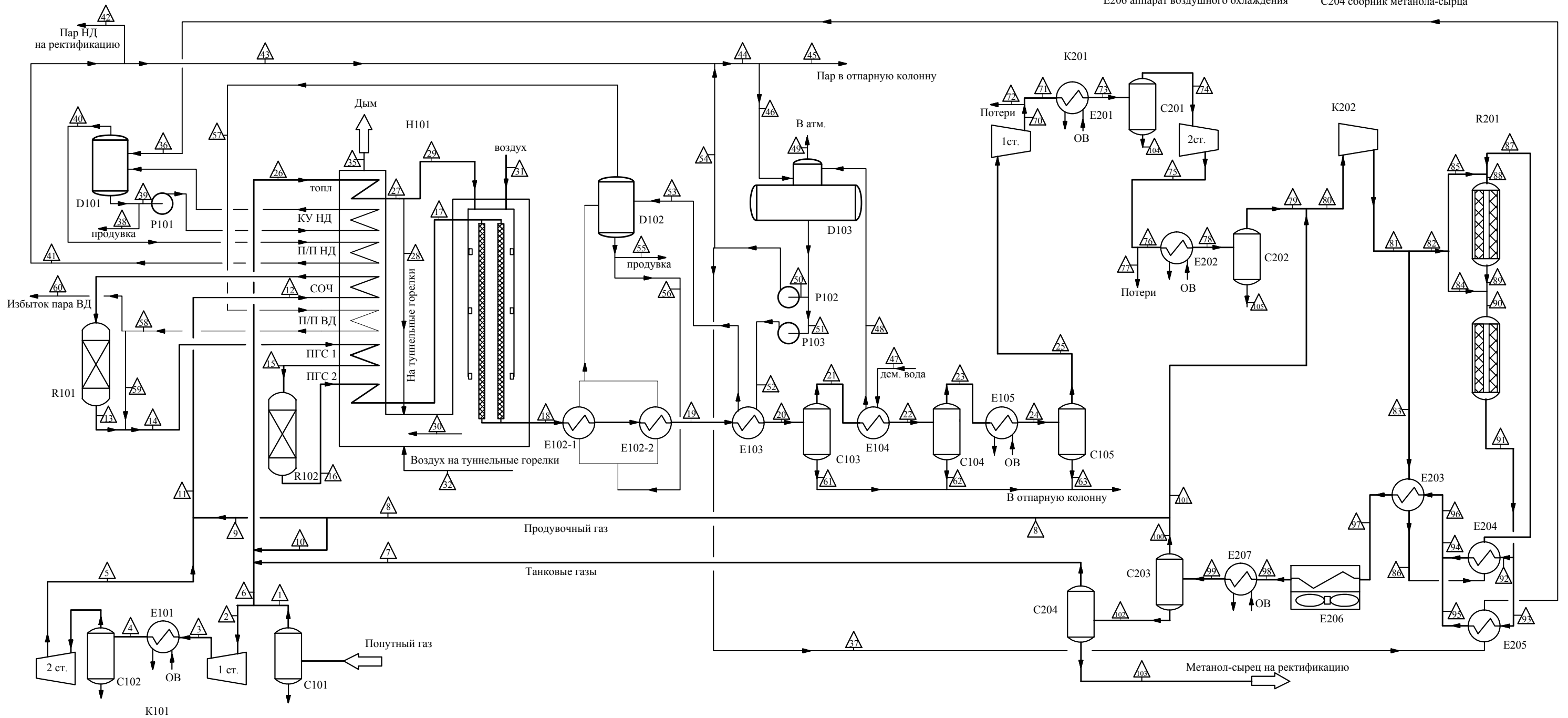
C101 сепаратор
 C102 сепаратор
 C103 сепаратор
 C104 сепаратор

C105 сепаратор
 P101 насос
 P102 насос питательной воды
 P103 насос питательной воды

R201 радиальный реактор синтеза
 K201 компрессор синтез-газа
 K202 компрессор циркуляционного газа
 E201 вод. холодильник после 1ст.

E202 вод. холодильник после 2ст.
 E203 рекуперационный теплообменник
 E204 рекуперационный теплообменник
 E205 подогреватель питательной воды НД
 E206 аппарат воздушного охлаждения

E207 водяной холодильник конденсатор
 C201 сепаратор
 C202 сепаратор
 C203 сепаратор метанола-сырца
 C204 сборник метанола-сырца



Принципиальная схема установки получения метанола 10 тыс. т/год
 (стадии подготовки газа и синтеза метанола)

3. Материально-тепловой баланс

Предоставляется по запросу

4. Перечень и характеристика основного оборудования

№ п/п	позиция по схеме	Наименование оборудования, количество	Материал*	Характеристика и условия работы*
Компрессия и очистка от сернистых соединений попутного газа.				
1	V 1101	Сепаратор попутного нефтяного газа		
2	K 2101	Компрессор попутного нефтяного газа с электрическим приводом, 1 шт.		
3	E 2101	Холодильник после 1-й ступени компрессора K2101, 1шт.		
4	V 2101	Сепаратор после 1-й ступени компрессора K2101		
5	R 2201	Реактор сероочистки, 1 шт.		
Паровая конверсия и утилизация тепла конвертированного и дымовых газов.				
6	R 2301	Реактор предриформинга, 1 шт.		
7	H 2301	Трубчатая печь риформинга, 1 шт.		
8	E 2301	Подогреватель парогазовой смеси 1-й ступени, 1 шт.		
9	E 2302	Подогреватель парогазовой смеси 2-й ступени, 1 шт.		
10	E 2303	Перегреватель пара высокого давления, 1 шт.		
11	E 2304	Подогреватель попутного газа		
12	E 2305	Перегреватель пара низкого давления, 1 шт.		
13	E 2306	Котел-утилизатор пара низкого давления, 1 шт.		
14	E 2307	Подогреватель топливного газа, 1шт.		
15	V 2501	Паросборник низкого давления		
16	V 2502	Паросборник высокого давления		
17	V 6201	Деаэратор		
18	P2501/AB	Циркуляционный насос паросборника низкого давления		

19	P6101/AB	Насос флегмы отпарной колонны		
20	P6201/AB	Насос питательной воды низкого давления		
21	P6202/AB	Насос питательной воды высокого давления		
22	E 2401	Котел-утилизатор пара высокого давления		
23	E 2402	Подогреватель питательной воды высокого давления		
24	E 2403	Подогреватель деминерализованной воды		
25	E 2404	Водяной холодильник конвертированного газа		
26	V 2401	Сепаратор конвертированного газа №1		
27	V 2402	Сепаратор конвертированного газа №2		
28	V 2403	Сепаратор конвертированного газа №3		
29	C 6101	Колонна отпарки технологического конденсата,		
30	E 6101	Холодильник-конденсатор отпарной колонны		
31	V6101	Сепаратор выпара отпарной колонны, 1 шт.		
32	K 2301	Дымосос, 1 шт.		
33	K 3101	Компрессор конвертированного газа с электр. приводом, 2-х ступенчатый. 1 шт.		
34	K 4201	Компрессор циркуляционного газа с электрическим приводом,		
35	R 4101	Реактор синтеза метанола		
36	E 3101	Холодильник после 1-й ступени компрессора K 3101, 1шт.		
37	E 3102	Холодильник после 2-й ступени компрессора K 3101, 1шт.		

38	E 4101	Рекуперационный теплообменник №1		
39	E 4102	Рекуперационный теплообменник №2		
40	E 4103	Подогреватель питательной воды низкого давления, 1шт.		
41	E 4104	Водяной холодильник-конденсатор метанола-сырца		
42	EA 4105	Холодильник-конденсатор с воздушным охлаждением		
43	V 3101	Сепаратор после 1-й ступени компрессора К 3101, 1шт.		
44	V 3102	Сепаратор после 2-й ступени компрессора К 3101, 1шт.		
45	V 4101	Сепаратор метанола- сырца, 1шт.		
46	V 4102	Сборник метанола- сырца, 1шт.		

* Предоставляется по запросу