

КРИОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ CO₂ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Леонов Д.А.

Московский физико-технический институт (Государственный университет)

Низкотемпературные процессы сепарации кислых компонентов основаны на растворении, конденсации или затвердевании CO₂ и H₂S при понижении температуры природного газа. Эти процессы наиболее перспективны для очистки газов с аномально высоким содержанием кислых компонентов.

В то время как абсорбционные, адсорбционные и мембранные процессы разделения широко используются в промышленности, низкотемпературные процессы извлечения кислых компонентов появились сравнительно недавно. Следует отметить, что в нашей стране до сих пор не эксплуатируется ни одной установки низкотемпературного извлечения кислых компонентов.

В настоящее время известно шесть основных способов низкотемпературного разделения смесей газов, содержащих кислые компоненты:

- Метод Райана-Холмса [1];
- Метод зоны управляемого захолаживания (CFZ) [6,11];
- Метод кристаллизации в области тройной точки (TRC) [12];
- Криоселл (Cryocell) [10];
- Спрекс (Sprex) [13-14];
- Газодинамическая сепарация газовых смесей (3S-сепарация) [15-17].

Метод Райана-Холмса - единственный криогенный процесс, который используется в настоящее время в газовой промышленности, все остальные перечисленные криогенные процессы находятся на стадии опытно-промышленной эксплуатации.

В данной работе анализируются, как сам процесс Райана-Холмса, так и процессы, которые были предложены позже, и являются его развитием.

Базовый процесс метода Райана-Холмса.

Метод открыт в 1982 Артуром Холмсом и Джеймсом Райаном (Koch Process Systems Inc., США). Суть метода заключается в добавлении незатвердевающего агента (например, широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ)) в область потенциально возможного образования твердой фазы в низкотемпературной ректификационной колонне. В зависимости от задачи применяются различные варианты технологических схем, основанных на процессе Райана-Холмса: простейшая принципиальная схема установки приведена на Рис.1, и соответствует описанию, приведенному в тексте изобретения, полученного в 1982 году [1].

Установка состоит из трех колонн: деметанизатора, деэтанизатора и колонны для извлечения ШФЛУ.

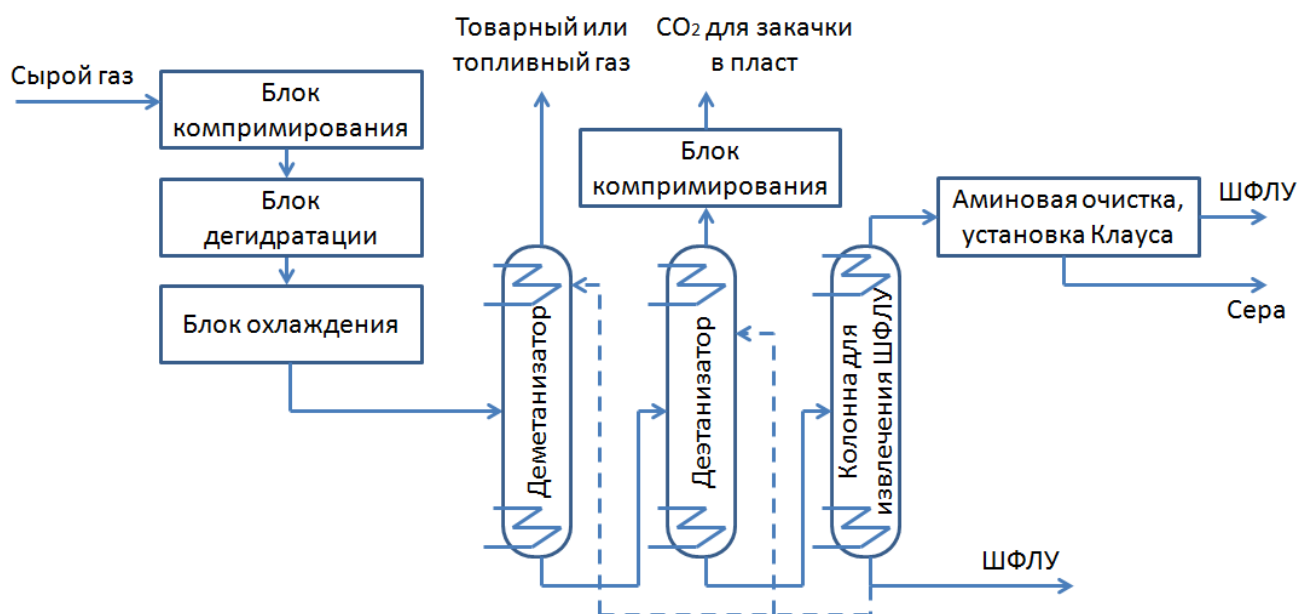


Рис.1. Принципиальная схема процесса Райана/Холмса с 3 колоннами.

Поступающий на установку сырой газ компримируется, подвергается осушке, охлаждается за счет рекуперации холода и использования холодильных агрегатов и направляется в деметанизатор. В эту же колонну в верхнюю ее часть подается жидкая смесь ШФЛУ. В верхней части колонны деметанизатора обеспечивают температуру на уровне минус 84 °С. При этом газ, истекающий из первой колонны, является товарным газом с содержанием H₂S < 4 ppm и CO₂ от 100 ppm до 2% мол. Давление в колонне, а значит и давление товарного газа, обычно поддерживается на уровне от 30 атм. до 44 атм. Газо-жидкостная смесь с

низа дeметанизатора после теплообмена подается в деэтанализатор. Деэтанализатор обычно работает при давлении от 24 атм. до 38 атм. и температуре минус 15 °С. В деэтанализатор также подается жидкая смесь ШФЛУ. С верха деэтанализатора отбирают газообразный CO₂ и направляют его для закачки в пласт, жидкость с нижней части деэтанализатора подается в третью колонну, в которой из жидкости отгоняются оставшиеся в ней кислые компоненты. Кубовая жидкость из третьей колонны является товарным ШФЛУ и одновременно используется в качестве орошающей жидкости в дeметанизаторе и деэтанализаторе. Газовая фаза, отбираемая с верха третьей колонны, направляется на дальнейшую переработку в установку аминовой очистки и установку получения элементарной серы методом Клаусса.

За счет извлечения основного количества углекислого газа в деэтанализаторе удается значительно сократить объем газа, подаваемого в установку аминовой очистки газа, что приводит к существенному сокращению капитальных и эксплуатационных затрат.

Альтернативный вариант Райана-Холмса (см. Рис.2) для решения задачи очистки газа с высоким содержанием кислых компонент предполагает использование четырех колонн. Данный вариант менее энергозатратен и более экономичен по капитальным вложениям. В качестве четвертой колонны используется колонна для извлечения CO₂. В данном варианте получают жидкий CO₂, который можно закачивать в пласт при помощи насосов.

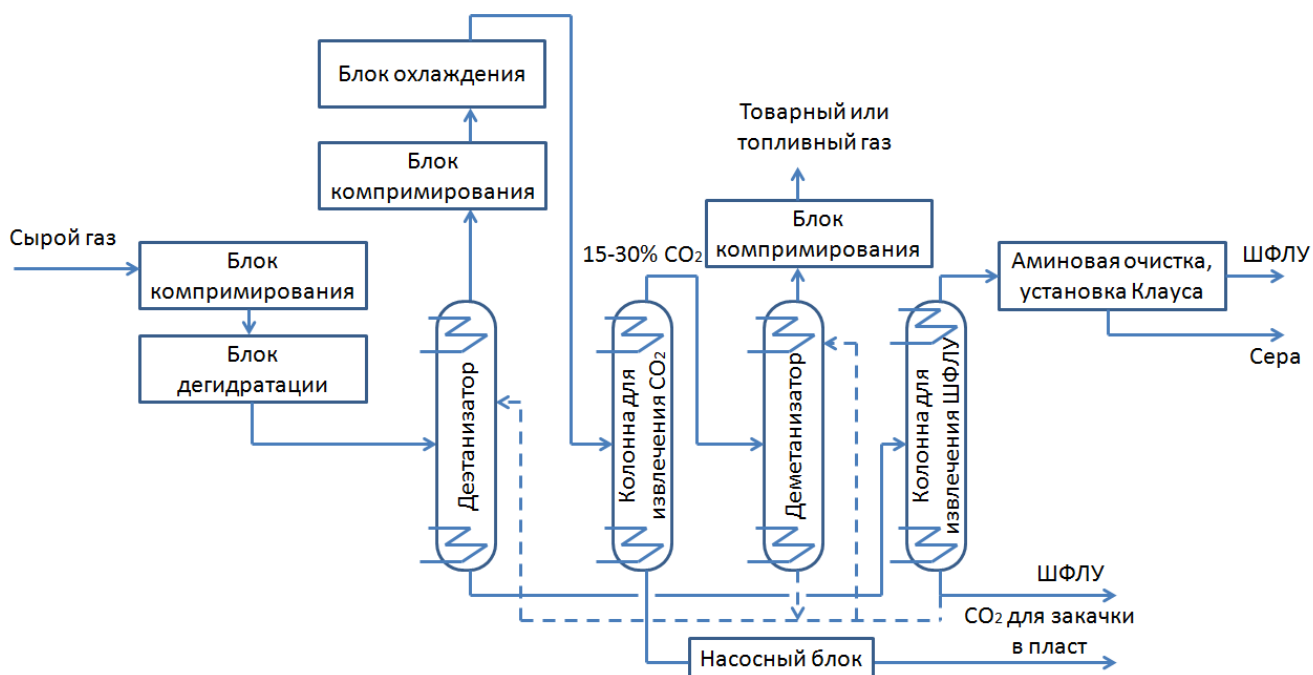


Рис.2. Принципиальная схема процесса Райана/Хомса с 4 колоннами.

Сжатый и осушенный входной поток газа поступает в деэтанализатор, в котором происходит разделение на CO_2 -содержащий газ (в верхней части колонны) и жидкую смесь, состоящую из компонентов C_2+ и H_2S . В верхнюю часть деэтанализатора подается также холодный ШФЛУ. Жидкая смесь из деэтанализатора направляется в колонну для извлечения ШФЛУ. Поток с верхней части деэтанализатора затем компримируется, охлаждается в испарителе холодильной машины и поступает в колонну для извлечения CO_2 . В верхней части этой колонны отбирается метановая фракция, содержащая от 15 до 30% CO_2 . Из нижней части колонны отбирают CO_2 в жидком виде, который может быть сжат насосом до давления, достаточного для закачки в пласт. Газ с верхней части колонны, для извлечения CO_2 , затем поступает в деметанизатор, где, за счет подачи холодного ШФЛУ в верхнюю часть, происходит отбор товарного газа. Кубовая жидкость из деметанизатора также направляется в верхнюю часть деэтанализатора. Колонна для получения жидкого ШФЛУ работает так же, как и на схеме Рис.1.

Основным преимуществом метода Райана/Хомса является возможность получения товарного газа, пригодного для подачи в магистральный газопровод (с содержанием H_2S менее 4 ppm и CO_2 менее 1%); потока газа с высоким

содержанием $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$, предназначенного для подачи на установку Клауса; потока CO_2 с содержанием H_2S менее, чем 100 ppm.

В работах [2] – [4] Райаном и Холмсом разработаны модификации их процесса, а в работе [5] представлен улучшенный вариант процесса с добавлением большего количества хладагента. В работах [7] – [9] приводятся более современные модификации процесса Райана/Холмса.

Процесс фирмы Ortloff Engineers, Ltd.

Фирма Ortloff Engineers, Ltd в 2011 году запатентовала технологическую схему для процесса удаления диоксида углерода из потока углеводородного газа, реализация которой требует меньших энергетических затрат по сравнению с базовым процессом Райана-Холмса, [7]. Предложенная схема может быть адаптирована под различные параметры входного потока. Сепарация CO_2 происходит в нем так же, как и в базовом процессе Райана-Холмса за счет орошения колонны ШФЛУ.

Поток сырого газа охлаждают (см. Рис.2), разделяют на газовую и жидкую фазы, дросселируют каждую из фаз, затем газовую фазу направляют в верхнюю часть ректификационной колонны, а жидкую фазу – в среднюю часть колонны. Верхний поток из колонны сжимают до более высокого давления и охлаждают в теплообменнике, сконденсировавшийся в теплообменнике конденсат отделяют, дросселируют и подают в колонну для орошения. В результате организации такого цикла, в нижней части колонны образуется жидкость, состоящая в основном из диоксида углерода. В процессе не происходит охлаждения до температур ниже минус 55-60 °С, а так же не циркулируют потоки, имеющие большой расход, в результате чего, в отличие от базового процесса Райана-Холмса, не требуется подвод большого количества энергии. Однако, предложенный процесс не может обеспечить, как и базовый процесс Райана-

Холмса, содержание CO_2 в товарном газе на уровне 50 ppm, достаточного для сжижения газа.

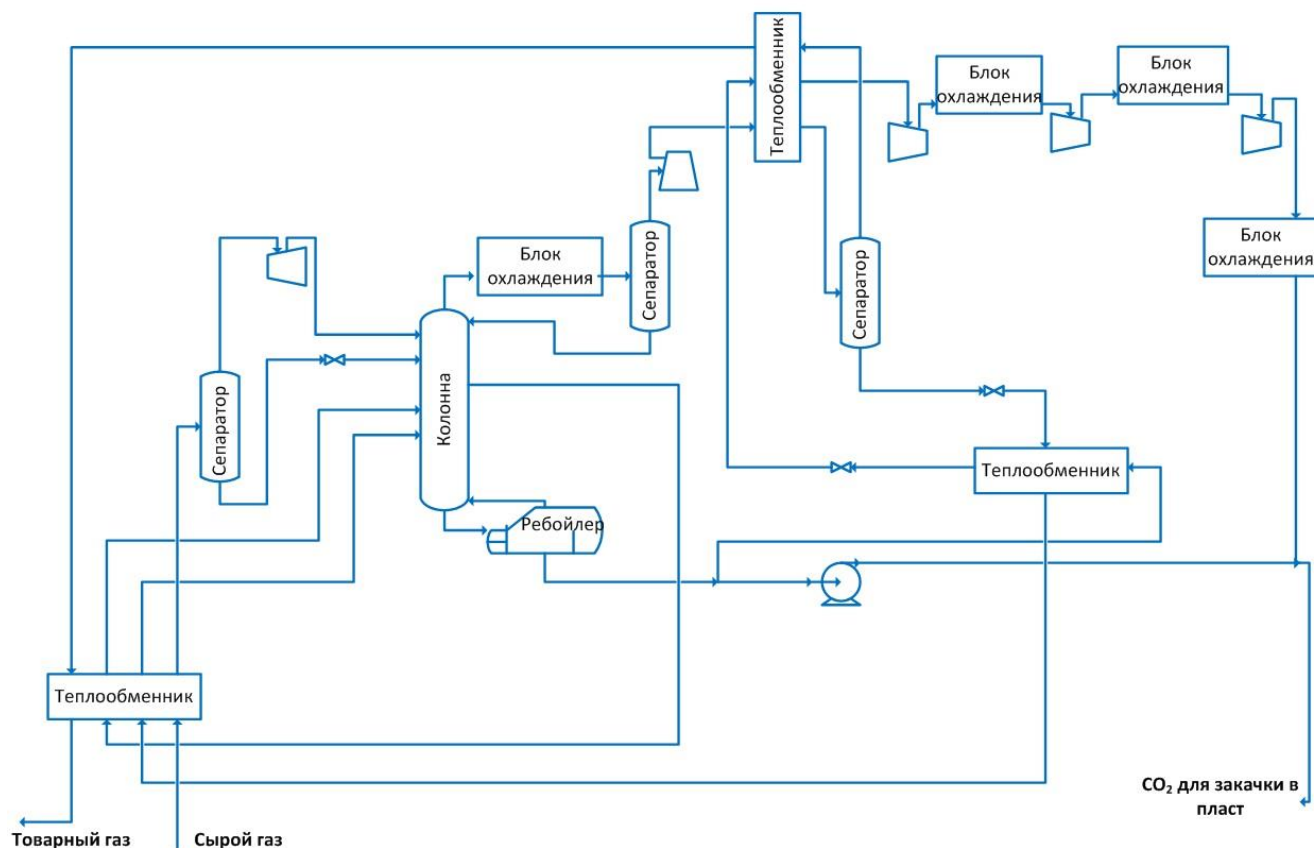


Рис.3. Процесс фирмы Ortlof Engineers

Процесс фирмы Total S.A.

Патент на представленную технологическую схему оформлен в 2012 г., [8]. Преимущество данной схемы в том, что наряду с сепарацией CO_2 , удается получить поток углеводородного конденсата, состоящего из компонентов C_5+ .

Исходный поток сырого газа, состоящий из смеси легких углеводородов и примесей, предварительно осушенный и охлажденный, поступает в сепаратор 1 (см. Рис. 3). После сепарации жидкий поток дросселируется и направляется в среднюю часть ректификационной колонны 1. Газовый поток сепаратора 1, пройдя охлаждение в двух последовательно расположенных теплообменниках 1-2, подается на верхние тарелки колонны 1.

В верхней части колонны 1 поддерживается температура около тройной точки диоксида углерода. Поток с верхней части колонны 1 охлаждается в теплообменнике 1 и поступает в сепаратор 5. Газовый поток из сепаратора 5 является товарным газом, который перед подачей в магистральный газопровод подвергается нагреву в трех последовательных теплообменниках. Жидкий поток из сепаратора 5 перекачивается насосом на верхние тарелки колонны 1 для орошения. Часть потока, нагретого в ребойлере колонны 1, перекачивается насосом в теплообменник 1, после теплообменника 1 дросселируется. Небольшая часть сдросселированного потока используется в качестве хладагента в том же теплообменнике 1, и далее направляется в сепаратор 2. Аналогично проводится охлаждение потока в теплообменниках 2 и 3. Конденсат из сепаратора 4 насосом перекачивается на верхнюю тарелку колонны 2. В ребойлере колонны 2 поддерживается температура на уровне 170 °С, обеспечивающая получение углеводородного конденсата, с минимальным содержанием CO₂ в нем. Газовый поток из колонны 2 поступает обратно в сепаратор 4. Газовые потоки из сепараторов 2-4 сжимаются, смешиваются, охлаждаются и отводятся в качестве потока CO₂. Температурный режим в технологической схеме находится на уровне минус 60 °С.

Реализация процесса происходит аналогично базовому процессу Райана-Холмса. Сокращение энергетических затрат достигается за счет уменьшения потока ШФЛУ, подаваемого на орошение колонны 1.

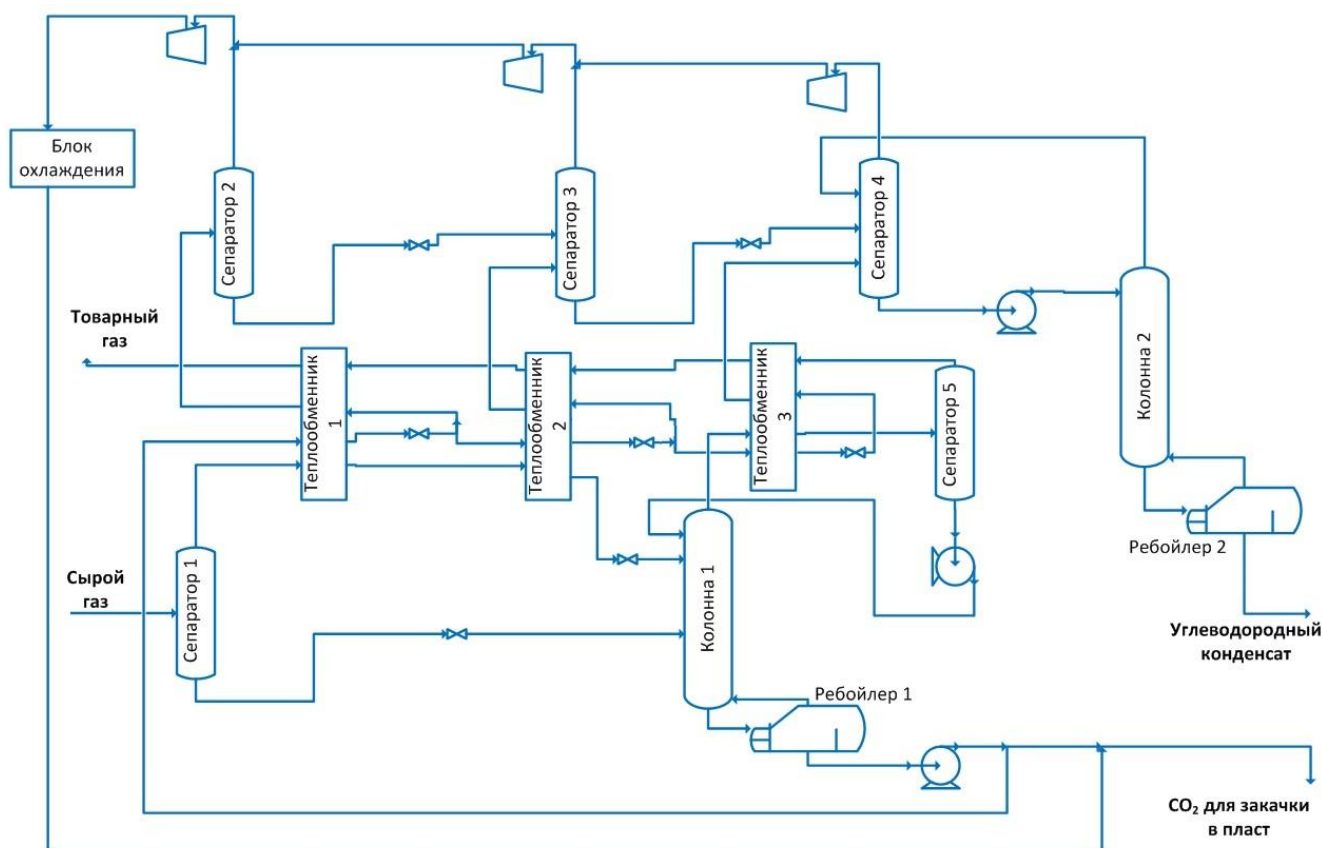


Рис.4. Процесс фирмы Total S.A.

Процесс Пеллегрини

Патент на технологическую схему оформлен в 2013 г. [9]. Данная схема позволяет достичь 50 ppm CO₂ в товарном газе.

Метод Пеллегрини подразумевает собой способ удаления диоксида углерода путем криогенной дистилляции в два этапа (две колонны) (см. Рис. 5). Сырой газ подвергается ректификации при высоком давлении в колонне 1, где в ребойлере поддерживается плюсовая температура. Газовый поток из колонны 1 охлаждается, дросселируется и подается на нижние тарелки колонны 2, работающей на более низком уровне давлений, чем колонна 1. Конденсат из колонны 2 перекачивается насосом на верхние тарелки колонны 1. Газовый поток на выходе из колонны 2, является почти чистым метаном, а конденсат на выходе из колонны 1 - поток, обогащенный диоксидом углерода. Криогенная дистилляция осуществляется по аналогии с процессом Райана-Холмса. Сепарация

реализуется за счет охлаждения газового потока из колонны 2 до температур ниже минус 80 °С. При этом, чем ниже концентрация CO₂ в товарном газе, тем больше поток рециркулируемого конденсата, и выше энергетические затраты на реализацию процесса.

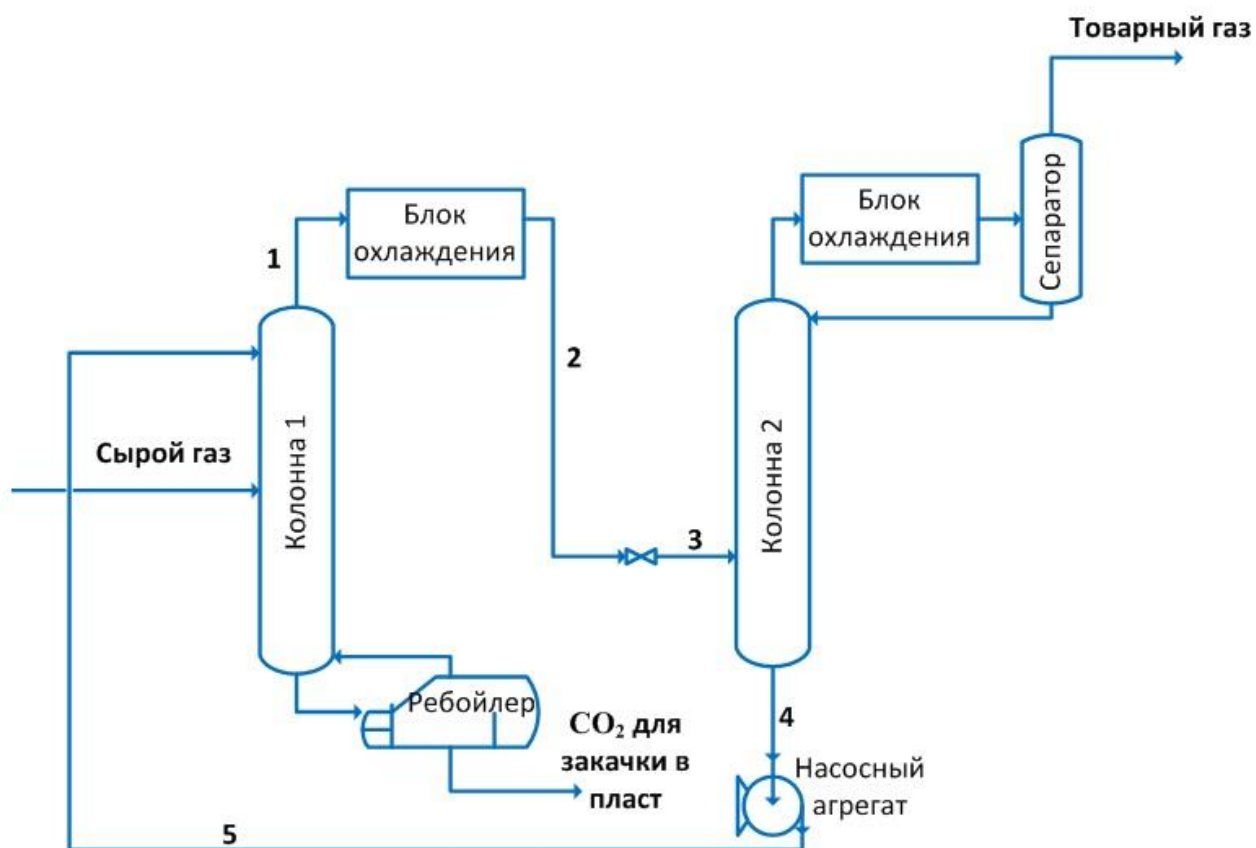


Рис.5. Процесс Пеллегрини

Моделирование процессов и анализ энергетических затрат

Для наиболее интересного варианта применения этих технологий был проведен анализ эффективности описанных процессов извлечения CO₂. Моделирование проводилось в программном комплексе Aspen Hysys.

Исследовался процесс очистки от CO₂ газа, включающего в себя 70,7% CO₂ и 27% CH₄. Детальный состав и параметры входного потока указаны в таблице 1. Давление и температура входного потока соответствовали 50 атм и 0 °С, соответственно. Выходная концентрация CO₂ в товарном газе принималась для

всех процессов на уровне 19 % мол. За счет установки компрессоров на выходе из установок обеспечивалось одинаковое выходное давление равное 75 атм.

В таблицах 1-2 представлены составы товарного газа и потока извлеченного CO₂ для всех рассматриваемых процессов. Все составы указаны в мольных процентах. Большинство из процессов обеспечивают очистку газа до уровня 19 % мол. CO₂. Единственный из рассматриваемых процессов, который не может обеспечить концентрацию CO₂ в товарном газе ниже 21 % мол., - это процесс Ortlof.

В таблице 3 приводятся энергетические затраты, необходимые для обеспечения каждого из процессов. Минимальная электрическая мощность (необходимая для работы компрессоров и холодильных машин) для рассматриваемого варианта очистки газа обеспечивается в процессе Total S.A. Одновременно этот процесс обеспечивает и наиболее высокую концентрацию углекислого газа в потоке извлеченного CO₂ на выходе из установки. Как видно из представленных данных, модифицированные процессы обеспечивают существенное сокращение энергетических затрат по сравнению с базовым процессом Райана-Холмса.

На Рис.6 представлены для наглядности энергетические затраты на реализацию всех процессов в виде гистограммы.

Таблица 1. Сравнительный анализ процессов извлечения CO₂

		Сырой газ	Товарный газ			
			Базовый Ryan/Holmes	Ortlof	Total S.A.	Пеллегрини
Температура	°C	0	43	27	91	32
Давление	атм	75	75	75	75	75
Расход	т/ч	1271	62	166	262	235
CH ₄	%	27	66,80	72,41	76,56	76,28
CO ₂	%	70,7	19,22	21,87	19,64	19,6
N ₂	%	0,1	1,16	0,46	0,29	0,32
H ₂ S	%	0,5	0,14	0,13	0,11	0,05
C ₃ H ₈	%	0,2	0,06	0,05	0,04	0,02
C ₂ H ₆	%	0,2	0,04	0,1	0,2	0,24
Ar	%	0,1	1,01	0,37	0,29	0,3
H ₂	%	1	11,57	4,61	2,87	3,19
n-Heptane	%	0,2	0	0	0	0

Таблица 2. Сравнительный анализ процессов извлечения CO₂

		Поток извлеченного CO ₂			
		Ryan-Holmes	Ortlof	Total S.A.	Пеллегрини
Температура	С	-18	-13	10	5
Давление	атм	75	75	75	75
Расход	т/ч	1156	1105	1003	1036
CH ₄	%	23,21	14,43	0,45	4,5
CO ₂	%	75,96	84,22	98,29	94,04
N ₂	%	0	0	0	0
H ₂ S	%	0,47	0,6	0,71	0,7
C ₃ H ₈	%	0,18	0,24	0,28	0,28
C ₂ H ₆	%	0,16	0,23	0,2	0,18
Ar	%	0,01	0,03	0	0,01
H ₂	%	0	0	0	0
n-Heptane	%	0	0,25	0,07	0,29

Таблица 3. Энергетические затраты для рассматриваемых процессов

	Электрическая мощность, МВт	Тепловая мощность, МВт
Ryan-Holmes	1460	587
Ortlof	53	24
Total S.A.	43	38
Пеллегрини	253	22

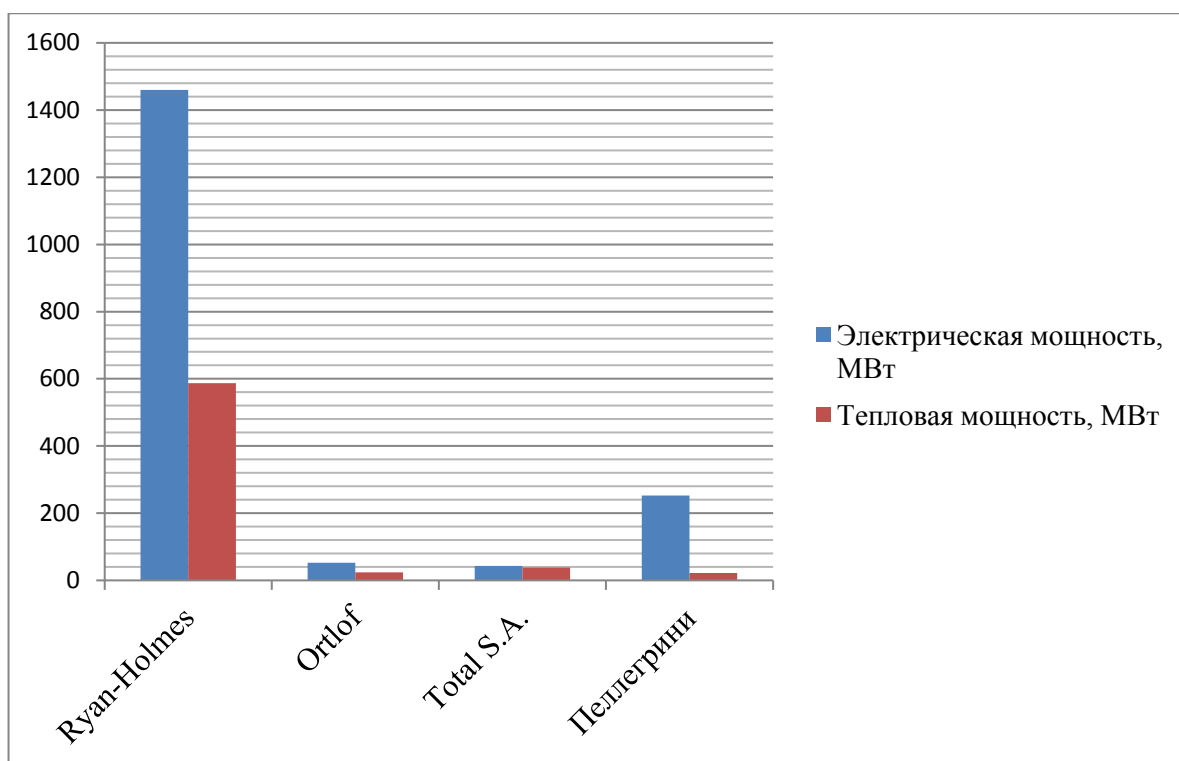


Рис.6. Сравнение энергетических затрат на реализацию процессов

Возможности использования метода Райана-Холмса для подготовки газа к сжижению

Из всех рассмотренных процессов, только процесс Пеллегрини позволяет очищать газ от CO_2 до уровня 50 ppm, достаточного для дальнейшего сжижения газа и получения СПГ.

Результаты проведенного моделирования процесса Пеллегрини для входного газа, состоящего из 80% CO_2 и 20% CH_4 при входном давлении 50 атм., а выходном 40 атм. представлены в таблицах 4-5. Поток указан в соответствии с Рис. 5. Доля CO_2 в товарном газе равна 50 ppm. Энергетические затраты для реализации рассматриваемого процесса представлены в таблице 4.

Таблица 4. Параметры потоков в процессе Пеллегрини

		Сырой газ	1	CO ₂ для закачки в пласт	2
Температура	С	2	-75	14	-63
Давление	атм	50	50	50	50
Расход	т/ч	192	1716	178	1716
CH ₄	%	0,2	93,81	0,02	93,81
CO ₂	%	0,8	6,19	99,98	6,19

Таблица 5. Параметры потоков в процессе Пеллегрини

		3	Товарный газ	4	5
Температура	С	-73	-87	-84	-82
Давление	атм	40	40	40	50
Расход	т/ч	1716	10	1706	1706
CH ₄	%	93,81	99,99	93,77	93,77
CO ₂	%	6,19	50 ppm	6,23	6,23

Таблица 6. Энергетические затраты для реализации процесса Пеллегрини

Электрическая мощность, МВт	Тепловая мощность, МВт
968	100

Сравнение показателей работы процесса Пеллегрини на различных режимах работы (см. Таблицу 3 и 6), указывает на то, что достижение высокой степени очистки газа от CO₂ сопряжено с существенным возрастанием энергетических затрат на реализацию процесса.

Заключение

Проведенный обзор низкотемпературных процессов сепарации CO₂ отражает возможности метода Райана-Холмса и его модификаций. Проведено сравнение энергетических затрат на реализацию процессов. Показано, что с помощью метода Пеллегрини можно достичь 50 ppm CO₂ в товарном газе.

Уменьшение содержания CO_2 в товарном газе сопровождается существенным увеличением энергетических затрат.

Список литературы

1. *Holms A.S., Ryan J.M.* Distillative separations of gas mixtures containing methane, carbon dioxide and other components . – European patent application. 1984.
2. *Holms A.S., Ryan J.M.* Cryogenic distillative separation of acid gases from methane. – European patent application. 1981.
3. *Holms A.S., Ryan J.M.* Distillative separation of carbon dioxide from hydrogen sulfide. – European patent application. 1981.
4. *Holms A.S., Ryan J.M.* Distillative separation of carbon dioxide from light hydrocarbons. – European patent application. 1982.
5. *O'Brien J.V.* Distillative separation of methane and carbon dioxide. – Canadian patent. 1982.
6. *Nothrop P.S., Kelley B.T., Mart C.J.* Cryogenic systems for removing acid gases from a hydrocarbon gas stream, and method of removing acid gases. – United states patent application. 2012.
7. *Kyle T.C., John D.W., Hank M.H.* Hydrocarbon gas processing. - United states patent application. 2011.
8. *Xavier R.* Process for treating a natural gas containing carbon dioxide. - United states patent application. 2011.
9. *Pellegrini L.A.* Process for the removal of CO₂ from acid gas. – World intellectual property organization. 2014.
10. *Hart A, Gnanendran N.* Cryogenic CO₂ capture in natural gas. En Proc 2009; 1(1):697–706.
11. *Kelley BT, Valencia JA, Northrop PS, Mart CJ.* Controlled Freeze Zone™ for developing sour gas reserves. En Proc 2011; 4:824–9.
12. *Klint B.W., Dale P.R., Stephenson C.* Low Quality Natural Gas Sulfur Removal and Recovery CNG Claus Sulfur Recovery Process // Pilot Plant Test Program/ DOE Contract DE-AC21-92MC29470
13. http://www.total.com/MEDIAS/MEDIAS_INFOS/239/EN/sour-gas-2007.pdf
14. *Lallemand F., Lecomte F., Striecher C.* Highly Sour Gas Processing, H₂S bulk removal with the Spretex Process. IPTC 10581, 2005.
15. *Имаев С.З., Войтенков Е.В.* Перспективные технологии извлечения кислых компонентов из природных газов. — Нефтепромышленное дело. 2013. - № 4.- с. 17-23
16. *Imaev S., Bagirov L., Borisov V., Voytenkov E.* New low temperature process of CO₂ recovery from natural gases. — Proceedings of the SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. Adelaide, Australia. 2014. – 9 p.
17. *Имаев С.З., Дмитриев Л.М.* Способ разделения смеси газов — Патент РФ № 2012104716. 2013. Бюл. №23.