

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ДЛЯ МАЛОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА СПГ (DEVELOPMENT OF PREPARATION TECHNOLOGY OF NATURAL GAS FOR SMALL-SCALE PRODUCTION OF LNG)

Кондратенко А.Д.

(научный руководитель: профессор Ф.Г. Жагфаров)
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина

Мировая индустрия сжиженного природного газа (СПГ) включает крупнотоннажное производство, основная цель которого – поставка СПГ на мировые рынки, и малотоннажное производство, нацеленное на межрегиональную торговлю и удовлетворение спроса на внутреннем рынке [1].

Малотоннажное производство сжиженного природного газа занимает все более значительное место в структуре производства СПГ. Связано это с расширением областей применения как природного газа, так и СПГ. Проекты малотоннажного производства СПГ в условиях падения цен на нефть и природный газ становятся все более привлекательными. Для этого существует несколько причин:

1. Капитальные вложения в малотоннажное производство СПГ значительно меньше, чем в крупнотоннажный завод. Строительство большого числа малотоннажных установок в Китае продемонстрировало более низкие значения удельных капитальных затрат: 500 (долл/т мощности в год) производимого СПГ по сравнению с 1500 (долл/т мощности в год) СПГ, типичных для крупнотоннажного завода.

2. Срок строительства малотоннажного завода составляет от одного до трех лет, в то время как средний срок строительства для крупнотоннажных заводов составляет пять лет.

3. Срок окупаемости малотоннажных проектов меньше, чем у крупнотоннажных [2].

К настоящему моменту в России построено и введено в эксплуатацию несколько малотоннажных установок по производству сжиженного природного газа. Первые производства такого вида появились в Ленинградской и Московской областях в 90-х годах XX века. В начале 2000-х была пущена установка сжижения в Свердловской области. К настоящему времени введены в эксплуатацию установки в Калининградской и Псковской областях, а также в Пермском крае.

Определяющими параметрами при проектировании установок по получению СПГ является не только производительность, но и состав газа, поскольку требования к его очистке очень жесткие и связаны с тем, что при криогенных температурах примеси выпадают в твердом виде и забивают арматуру. Еще большее значение играет и качество получаемого

СПГ и, как следствие, свойства газа, полученного после регазификации СПГ.

В настоящее время ввиду высокой маржинальности продаж сжиженного природного газа, используемого в качестве моторного топлива, перспективно развитие малотоннажных процессов производства СПГ. Однако, особенности и часто малая экономическая эффективность переноса классических процессов крупнотоннажного производства СПГ, сдерживают широкое использование малотоннажных производств СПГ с гарантированными параметрами качества продукции. Для развития таких процессов требуются нетрадиционные и оригинальные подходы, в том числе на стадии подготовки газа к ожижению.

На сегодняшний день природный газ является наиболее экономичным, экологичным и безопасным топливом. Природный газ — это фактически готовое моторное топливо, поэтому он гораздо дешевле бензина и дизельного топлива. При этом двигатель такого транспортного средства соответствует высочайшим стандартам — Евро-5 и Евро-6 [3].

Роль СПГ в качестве моторного топлива постоянно возрастает, однако для применения СПГ в двигателях внутреннего сгорания необходимо получать продукт высокого качества.

Показатели качества СПГ должны соответствовать требованиям ГОСТ Р 56021-2014 «Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия», указанным в таблице 1.

Следует отметить, что качество СПГ определяется не только нормативными документами на поставку газа, определённые требования накладывает сам процесс сжижения. Например, для предотвращения эксплуатационных проблем в криогенных установках (обмерзание теплообменников из-за высокого содержания воды и углекислого газа, образования амальгам на алюминиевых частях оборудования, коррозия оборудования), концентрация этих веществ ограничивается. А ввиду отсутствия на установках малотоннажного производства СПГ колонн низкотемпературной ректификации на сжижение должен подаваться газ подготовленный и по компонентному составу.

Для производства СПГ высокого качества на малотоннажных установках к газу на ожижение (при высокой степени ожижения) следует предъявлять следующие требования:

- содержание CO_2 не более 0,005 % мол;
- точка росы воды не более минус 70 °С
- содержание общей серы не более 0,010 г/м³;
- содержание кислорода ввиду отсутствия в магистральном газе не превышает нормируемых показателей и дополнительная очистка не требуется;

- для обеспечения показателя «молярная доля метана, не менее 99,0%» и «область значений числа Воббе (высшего)» следует обеспечивать коррекцию состава природного газа.

Таблица 1 – Показатели качества СПГ [4]

Наименование показателя	Значение для марки		
	А	Б	В
1 Компонентный состав, молярная доля, %	Определение обязательно		
2 Область значений числа Воббе (высшего) при стандартных условиях, МДж/м ³	от 47,2 до 49,2	не нормируется	от 41,2 до 54,5
3 Теплота сгорания низшая при стандартных условиях, МДж/м ³	не нормируется	от 31,8 до 36,8	не менее 31,8
4 Молярная доля метана, %, не менее	99,0	80,0	75,0
5 Молярная доля азота, %, не более	не нормируется	5,0	5,0
6 Молярная доля диоксида углерода, %, не более	0,005	0,015	0,030
7 Молярная доля кислорода, %, не более	0,020		
8 Массовая концентрация сероводорода, г/м ³ , не более	0,020		
9 Массовая концентрация меркаптановой серы, г/м ³ , не более	0,036		
10 Расчетное октановое число (по моторному методу), не менее	не нормируется	105	не нормируется

При производстве СПГ высокого качества на малотоннажных установках основное внимание должно уделяться мероприятиям по подготовке газа к ожижению, т.е. по доведению магистрального газа до параметров, позволяющих конденсацией получить СПГ высокого качества без дорогостоящей низкотемпературной ректификации.

В данной работе был разработан комбинированный способ предварительной подготовки природного газа перед сжижением с применением полупроницаемых мембран и короткоциклового адсорбции.

Разделение газовых смесей с помощью мембран используется в промышленности с 70-х гг. XX века. Тем не менее, на сегодняшний момент мембранные установки нашли широкое распространение в

различных процессах: выделение азота высокой чистоты из атмосферного воздуха, обогащение воздуха кислородом, осушка и удаление кислых компонентов из природного газа, выделение водорода и гелия из газовых смесей, различных по составу и давлению. Объекты применения мембран постоянно увеличиваются благодаря прогрессу в синтезе полимеров с заранее заданными свойствами. К основным преимуществам мембранных процессов газоразделения относят следующие:

- простота процесса (движущей силой является разность парциальных давлений);
- возможность регулировки технологического процесса;
- малое время пуска и выхода на режим;
- низкие энергетические и капитальные затраты;
- возможность использования в качестве грубой очистки и сочетания с другими процессами разделения (в частности, с адсорбцией);
- отсутствие расходуемых материалов;
- возможность работы в «рваных» режимах;
- легкость масштабирования;
- возможность полной автоматизации процесса.

Последние разработанные материалы для мембран характеризуются повышенными селективностью и стабильностью в углеводородных газах, что позволило существенно расширить применение мембранного метода для подготовки и очистки природного газа благодаря принципиально иному механизму действия мембран. Проницаемость метана через такие мембраны является наименьшей среди других углеводородов. Для этих мембран характерно увеличение проницаемостей в ряду:

N_2 O_2 H_2 CH_4 C_2H_6 C_3H_8 C_4H_{10} C_5H_{12} C_6H_{14} H_2S, CO_2
 H_2O

Первоначально из потока сырьевого газа через мембрану в зону низкого давления проникают водяные пары, углекислый газ, сероводород и тяжелые углеводороды. Метан является одним из наименее проникающих компонентов, что позволяет получать подготовленный газ с давлением всего на 2-3 атм. ниже исходного.

Таким образом, на первой стадии подготовки происходит предварительная очистка и осушка природного газа, а также обеспечивается коррекция углеводородного состава с целью достижения показателя «мольная доля метана, не менее 99,0%» для получения СПГ высокого качества.

Далее газ поступает в блок короткоциклового адсорбции (КЦА), где происходит глубокая очистка от диоксида углерода и серосодержащих соединений и осушка газа до температуры точки росы в минус 70 °С. Главным преимуществом метода КЦА заключается в том, что циклы

адсорбции и десорбции проводятся при одной и той же температуре, что значительно сокращает расход энергии на стадии регенерации адсорбента.

Короткоцикловая адсорбция – это новый прогрессивный и энергоэффективный метод глубокой адсорбционной очистки и осушки газов. Отличительная особенность и главное преимущество этого метода заключается в том, что циклы адсорбции и десорбции проводятся при одной и той же температуре, но парциальное давление адсорбирующихся компонентов при адсорбции больше, чем при десорбции.

Свое широкое применение, особенно за рубежом, КЦА получила из-за следующих преимуществ:

- высокая селективность по адсорбируемым компонентам в зависимости от выбора адсорбента;
- быстрый пуск и остановка по сравнению с криогенными блоками;
- большой диапазон работы от 5 до 100% производительности без изменения энергетических затрат;
- большая гибкость установок, т.е. возможность быстрого изменения режима работы, производительности и чистоты в зависимости от потребности;
- автоматическое регулирование режима;
- возможность дистанционного управления;
- низкие энергетические затраты по сравнению с криогенными блоками;
- простое аппаратное оформление;
- низкие, затраты на обслуживание из-за простоты установок;
- низкая стоимость установок по сравнению с криогенными технологиями;

Таким образом, процессы адсорбции с безнагревной регенерацией перспективно для глубокой очистки и осушки природного газа, направляемого на ожижение. Несмотря на наличие газов регенерации, отсутствие печей, огневого нагрева и высоких температур для малотоннажных установок ожижения природного газа использование КЦА выглядит достаточно целесообразным. Однако, данный процесс не является гибким по составу исходного газа, но данный недостаток нивелируется использованием предварительного мембранного разделения. Также наличие мембранной предварительной очистки значительно уменьшает объёмы загружаемых цеолитов и размеры аппаратов КЦА.

Из-за высоких требований к блоку подготовки газа к сжижению и, следовательно, высокой стоимости подготовленного газа необходимо рассматривать только холодильные циклы с высокой долей ожижения. Использование циклов с малой долей ожижения нерационально и по причине полной конденсации в СПГ тяжёлых компонентов.

Таким образом, сочетание полупроницаемых мембран и КЦА позволяет провести предварительную подготовку природного газа с

коррекцией по углеводородному составу к сжижению, что позволяет получать СПГ высокого качества для использования в качестве газомоторного топлива.

Список использованных источников:

1. Голубева И.А., Мещерин И.В., Дубровина Е.П. Производство сжиженного природного газа: вчера, сегодня, завтра // Мир нефтепродуктов. 2016. № 6. С. 4–13.

2. Федорова Е.Б., Мельников В.Б. Роль и значение малотоннажного производства сжиженного природного газа для Российской Федерации // Газовая промышленность. 2015. № 8. С. 90–94.

3. ПАО «Газпром» производство газомоторного топлива Дата обновления 10.02.2017. URL: <http://www.gazprom.ru/about/production/ngv-fuel/> (дата обращения 09.03.2017).

4. ГОСТ Р 56021-2014 «Газ горючий природный сжиженный. Топливо для двигателей внутреннего сгорания и энергетических установок. Технические условия» - М.: Стандартинформ, 2014, 13 с.