

# ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ МАЛОТОННАЖНЫХ УСТАНОВОК РИФОРМИНГА ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

УДК 665.62

С.Н. Шевкунов, к.т.н., ПАО «НОВАТЭК», Московский филиал (Москва, РФ),  
Shevkunov@novatek.ru

**Источники попутного нефтяного газа, как правило, рассредоточены по большим площадям и имеют низкий дебит. Транспортировка таких объемов газа при отсутствии газотранспортной системы является сложной задачей. Идеальным решением могло бы стать сооружение малотоннажных установок переработки попутного нефтяного газа непосредственно на промыслах в синтетические жидкие углеводороды, метанол или другие более ценные жидкие продукты. Ключом к решению этой проблемы являются отработка и внедрение эффективной технологии конверсии попутного нефтяного газа в синтез-газ. Сведения, приведенные в данной статье, основаны на практическом опыте эксплуатации малотоннажных установок риформинга, действующих на газо-нефтедобывающих промыслах ПАО «НОВАТЭК».**

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ, РИФОРМИНГ, КАТАЛИЗАТОР.

Для малых и средних месторождений нефти, удаленных от электрических сетей и газотранспортной инфраструктуры, газохимия может стать единственным экономически эффективным решением утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ).

В промышленном использовании находится относительно небольшое число химических процессов переработки подобных газов, причем практически все они основаны на предварительной конверсии исходного сырья в синтез-газ, из которого в дальнейшем можно получить широ-

кую линейку товарных продуктов (рис. 1).

Конечной целью переработки ПНГ в условиях промысла чаще всего становится решение следующих задач:

- обеспечение объектов подготовки и транспортировки ПНГ ингибитором гидратообразования (метанолом);
- переработка попутного нефтяного газа с получением синтетических жидких углеводородов (СЖУ).

Установка по глубокой переработке ПНГ, как правило, работает по схеме, предусматривающей

следующие основные технологические стадии.

**Конверсия:**

- очистка сырьевого газа от соединений серы до содержания  $\leq 0,02$  ppm по  $H_2S$ ;
- каталитическая паровая конверсия сырьевого газа в синтез-газ в реакторе под давлением 2,1 МПа и температуре 780÷810 °С в присутствии катализатора на основе никеля;
- снижение температуры синтез-газа до 40÷50 °С в теплообменниках-рекуператорах.

Дальнейшее превращение синтез-газа возможно по двум вариантам в зависимости от получаемой конечной продукции.

**1. Вариант с получением СЖУ:**

- компримирование синтез-газа до давления 2,1÷2,8 МПа;
- получение углеводородов из синтез-газа в микроканальном реакторе Фишера – Тропша (ФТ) при температуре 210÷230 °С;
- охлаждение газа после реактора ФТ и разделение продуктов реакции на жидкую, водную и газовую фазы;

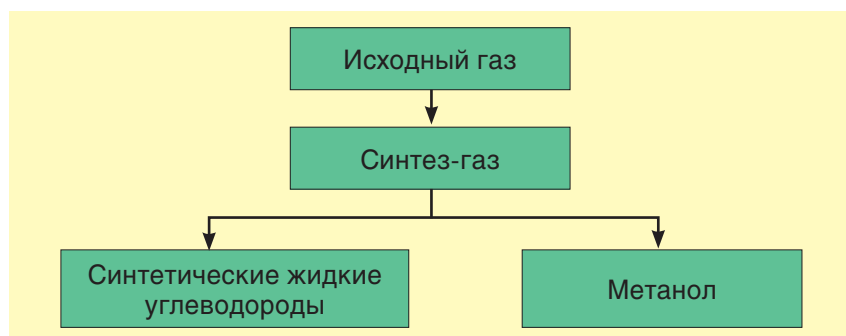


Рис. 1. Схема переработки попутного газа

Shevkunov S.N., C.T.S., NOVATEK PJSC, Moscow branch (Moscow, RF), Shevkunov@novatek.ru

### Practical operating experience tonnage reforming units of associated petroleum gas

Sources of associated petroleum gas are, as a rule, dispersed on the larger areas and have a low output. Transportation of such volumes of gas in lack of the gas transmission system is the complex challenge. The construction of low-tonnage installations of processing of associated petroleum gas immediately on crafts in synthetic fluid hydrocarbons, a methanol or other more valuable fluid products could become the ideal decision. A key to the solution of this problem is working off and introduction of efficient technology of conversion of associated petroleum gas in syntheses gas. The data provided in this article are based on practical experience of operation of the low-tonnage installations of reforming operating on gas-oil-extracting crafts of NOVATEK PJSC.

**KEYWORDS:** ASSOCIATED PETROLEUM GAS, REFORMING, CATALYST.

- выделение из газовой фазы и возврат в процесс водородсодержащего газа для поддержания оптимального соотношения реагирующих компонентов в реакторе.

#### 2. Вариант с получением метанола:

- компримирование синтез-газа до давления 45-50 МПа;
- получение метанола в реакторе полочного типа при температуре 210-230 °С;
- охлаждение реакционной смеси и выделение товарного метанола.

Вторичные процессы получения СЖУ и метанола, по сути, представляют собой конечную цель осуществляемых превращений, однако не являются самыми сложными и ответственными стадиями процесса.

Имеется целый ряд причин, позиционирующих конверсию исходного газа как ключевую стадию процесса переработки ПНГ.

Во-первых, на конверсию поступает исходный газ, который может изменять как компонентный состав, так и содержание вредных примесей.

Во-вторых, конверсия должна обеспечить необходимый состав получаемого синтез-газа, что является важнейшим требованием процессов получения конечной продукции.

В-третьих, конверсия является самым капиталоемким блоком установки.

В совокупности все особенности конверсии ПНГ приводят к

ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЫЛА ИЗОБРЕТЕНА Н.Д. ЗЕЛИНСКИМ В 1911 Г. ПЕРВОЕ ЕЕ ПРОМЫШЛЕННОЕ ПРИМЕНЕНИЕ СОСТОЯЛОСЬ В 1939 Г.

необходимости отработки особых технических решений, в основе которых в первую очередь лежит подготовка исходного сырья.

Из всех видов конверсии наиболее подходящей в условиях нефтяного промысла является паровая конверсия, так как она требует минимального количества технологического оборудования и наиболее проста в плане ведения технологического режима. Для осуществления процесса требуются только исходный газ, водяной пар и печь риформинга с реакционными трубами, заполненными катализатором (рис. 2).

Наиболее распространены два типа печей парового риформинга, пригодных для малотоннажных установок.

Первый тип – цилиндрический. Количество реакционных труб в печи – 20-40 шт. Трубы расположены по периметру корпуса, горелки – в центре печи. Данный тип печей подходит для установок производительностью до 5000  $\text{nm}^3/\text{ч}$  по исходному газу. Из получаемого в этом реакторе синтез-газа можно получить 1,2-2,5 т/ч жидких углеводородов.

Второй тип печей – коробчатые. Количество реакционных труб в печи – от 40 шт. Трубы расположены рядами, горелки – между рядами. Этот тип подходит для установок производи-

тельностью от 5000  $\text{nm}^3/\text{ч}$  по исходному газу. Из получаемого в этом реакторе синтез-газа можно получить 2,5 и более т/ч жидких углеводородов.

Наибольшей каталитической активностью в паровой конверсии обладает никелевый катализатор (рис. 3), содержание никеля в котором колеблется от 3 до 40 масс. %. В качестве носителей применяют  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд) или другие термически устойчивые материалы.

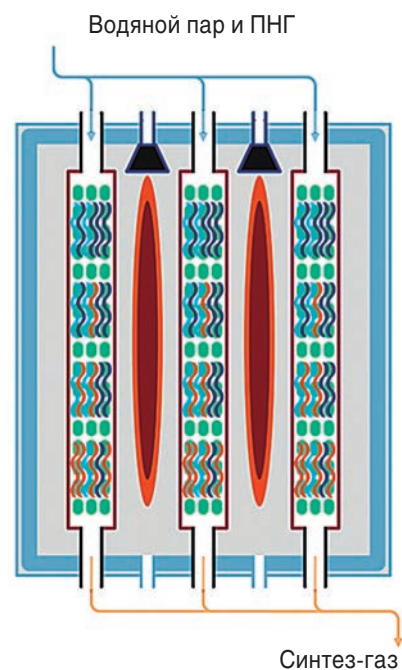


Рис. 2. Принципиальная схема печи парового риформинга





Никелевые катализаторы можно применять для паровой конверсии газа во всех типах существующих малотоннажных печей риформинга. Их можно использовать для самых различных видов промышленного сырья – от метана до нефти – с концом кипения до 225 °С.

При этом срок службы катализаторов определяется множеством факторов, связанных с компонентным составом и чистотой подаваемых газов, а также с возможностью поддерживать достаточный расход водяного пара в целях предотвращения осаждения углерода. Несоответствие нормативам этих параметров неизбежно приведет к потере активности катализатора и перегреву труб.

Хорошим критерием оценки работы катализатора внутри труб является измерение температуры труб пирометром. Во время нормальной работы температурный профиль стенок труб должен быть аналогичным для всех труб. Трубы будут иметь местные перегревы, если реакция риформинга замедлена и катализатор не поглощает тепло, выделяемое печью. При этом на поверхности

реакционной трубы возникает свечение.

В нормальных условиях конверсии скорость образования монооксида и диоксида углерода значительно больше, чем скорость образования чистого углерода. Поэтому отложения углерода на поверхности катализатора практически не происходит.

Полное отключение технологического пара приведет к осаждению углерода и быстрому повышению перепада давления с последующей дезактивацией катализатора. Реакция прекращается. Реакционные трубы полностью приобретают яркий оранжевый цвет.

В случае незначительного дефицита пара или при частичной восстановленной активности катализатора может происходить медленное осаждение углерода. Это становится причиной постепенного повышения перепада давления и приводит к возникновению светящихся пятен на стенках труб. Типичным способом борьбы с этим явлением является обязательная выдержка в исходном сырье отношения «пар/углерод». Это соотношение может

произвольно меняться, например при изменении компонентного состава исходного попутного газа.

Если на установке подготовки газа в результате изменения технологического режима компонентный состав попутного газа насыщается пропаном и бутаном, то соотношение «пар/углерод» при постоянном объемном расходе автоматически снижается. В этом заключается главная особенность малотоннажных установок, так как на крупных газохимических комплексах параметры сырья практически не изменяются.

Для того чтобы защитить катализатор от отложений углерода, образующегося из-за низкого соотношения «пар/углерод», малотоннажные установки риформинга необходимо оснащать массомерами исходного попутного газа. В этом случае все отклонения в показаниях массы потока попутного газа, вызванные изменениями его компонентного состава, должны выводиться в систему приборов и регуляторов. Последние, в свою очередь, обеспечат поддержание соотношения «пар/углерод» путем изменения расхода пара.

Для типичной установки риформинга с никелевым катализатором нормальная работа протекает при соотношении «пар/углерод» порядка 3,3/1, при сигнализации, настроенной на срабатывание при 2,8, а отключающем устройстве – при 2,5.

Следует отметить, что осаждение углерода на поверхности катализатора чаще всего является обратимым процессом. Обработка никелевого катализатора водяным паром в течение 8–10 ч может в значительной степени восстановить активность катализатора. Однако в случае отравления катализатора все гораздо сложнее.

Отравление никелевого катализатора наступает чаще всего по причине наличия в попутном газе серосодержащих соединений.

В 1969 г. компания CHEVRON запатентовала биметаллический катализатор риформинга.

NOTA  
BENE



В 1971 Г. КОМПАНИЯ UOP СОЗДАЛА ПЕРВУЮ УСТАНОВКУ РИФОРМИНГА С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА.

Сера, поступающая в печь риформинга с попутным нефтяным газом, вступает в реакцию с катализатором, образуя сульфид никеля (NiS) [3, 4]. При этом катализатор постепенно снижает свою активность и приобретает зеленоватый оттенок.

Все серосодержащие соединения в условиях процесса конверсии попутного газа превращаются в сероводород. Чаще всего катализатор, дезактивированный сернистыми соединениями, не восстанавливает своей активности даже при переходе на работу с очищенным газом.

Существует большое количество разных адсорбентов, применяющихся для очистки газов от сероводорода. Однако особое внимание хотелось бы уделить адсорбентам, содержащим гидроксидные соединения марганца, железа и других металлов (рис. 3).

Эти адсорбенты изготавливаются в экструдированной или таблетированной форме на основе природных материалов. Основным сырьем для производства сорбентов являются отходы станции водоочистки.

К примеру, в Томской области все подземные воды содержат большое количество железа, нередко превышающее 20–30 мг/л. В результате очистки воды от железа выпадает значительное количество осадка, основу которого составляют различные формы оксидов и гидроксидов железа и марганца. Товарная форма адсорбента создается путем прессования получаемого осадка гидроксидов на филь-

Параметры подготовленной для процесса риформинга воды

№	Параметры	Значение
1	Общая жесткость, мкг-эquiv/кг	5
2	Содержание соединений железа, мкг/кг	50
3	Содержание соединений меди, мкг/кг	20
4	Содержание свободной углекислоты (CO <sub>2</sub> ), мкг/кг	Не допускается
5	Содержание нитритов, мкг/кг	20
6	Содержание нефтепродуктов, мг/кг	0,3
7	Содержание хлоридов, ppm (об.)	Не более 0,1
8	Содержание серы, ppm (об.)	Не более 0,1
9	Содержание мышьяка, свинца, ртути и их соединений	Не допускается

тре, которым служит кварцевый песок.

Такие адсорбенты применяются для очистки попутного нефтяного и природного газа, нефтяных и отходящих газов химических, нефтехимических и металлургических предприятий от сероводорода и меркаптанов.

Как отмечено выше, исходным сырьем печи риформинга являются газ и водяной пар. Соответственно, все ограничения по содержанию вредных примесей, распространяющиеся на газ, также относятся и к водяному пару. В таблице приведены параметры подготовленной воды перед подачей в парогенератор.

Существует множество способов очистки воды, используемой для выработки пара, но в случае установок конверсии газа наиболее эффективными являются способы на основе мембранных технологий.

В качестве источников исходной воды используются наиболее доступные водоемы – как правило, ближайшая река. При этом качественные и количественные показатели загрязнений характеризуются существенными сезонными колебаниями. Традиционные технологии очистки с использованием мембран могут не обеспечить надлежащее качество и необходимое количество подготовленной воды либо будут работать на критических нагрузках с большим расходом фильтрующих элементов, химических реагентов, сокращением срока службы мембран, а также с увеличением технологических стоков. Поэтому установка очистки воды должна быть дополнена блоком, позволяющим в значительной степени нивелировать пиковые значения вредных примесей. В нашем случае для этих целей применен блок предварительной коагуляции.

Кроме этого стоит отметить, что из экономических соображений очистка воды должна осуществляться непосредственно на самих установках производства и обслуживаться персоналом этих же установок. При выборе технологии очистки воды это накладывает дополнительные требования. Во-первых, оборудование должно



Рис. 3. Никелевые катализаторы (слева) и металлосодержащие адсорбенты

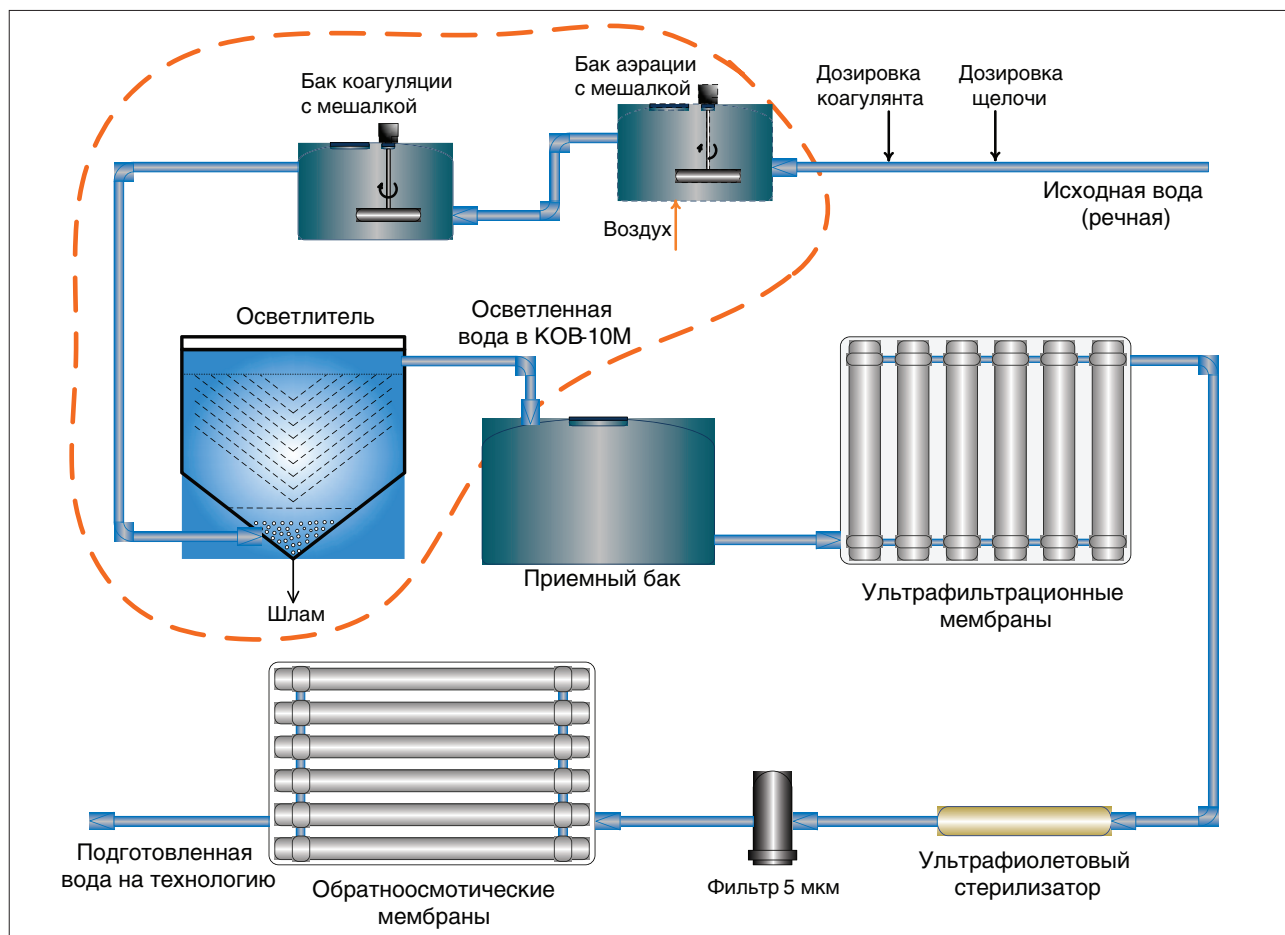


Рис. 4. Принципиальная технологическая схема блока водоподготовки

быть максимально компактным, во-вторых, простым в эксплуатации и обслуживании, что позволило бы обходиться без привлечения специалистов узкого профиля водоподготовки.

Эффективным техническим решением задачи водоподготовки

является способ, описанный ниже (рис. 4).

Исходная вода подогревается до температуры 20–25 °С теплофикационной водой из общецехового контура. В линию исходной воды последовательно дозируются раствор коагулянта, в частно-

сти «Аква-Аурат 30», и раствор гидроксида натрия.

Затем вода направляется в блок предварительного осветления, который состоит из бака аэрации, бака коагуляции и осветлителя. После аэрации вода самотеком поступает в нижнюю точку бака коагуляции (с мешалкой), где происходят дегазация воды и окончательная коагуляция. Очищенная вода из верхней точки бака коагуляции самотеком поступает в нижнюю часть осветлителя, который предназначен для осаждения и удаления образовавшегося шлама. В средней части аппарата образуется взвешенный слой коагулированных частиц в виде хлопьев, который является контактной средой, при прохождении воды через этот слой загрязнения отфильтровываются. Когда скорость выпадения осадка в виде хлопьев превышает скорость



восходящего потока воды, хлопья осаждаются в нижнюю часть аппарата пирамидальной формы и с периодичностью 8–12 ч удаляются шламовым насосом. Осветленная вода собирается в приемном желобе в верхней части аппарата и самотеком подается в приемный бак блока ультрафильтрации. Из приемного бака вода подается в ультрафильтрационные гидроблоки, где происходит очистка от взвешенных веществ, коллоидных и органических примесей. Затем осветленная вода подается на обработку в ультрафиолетовый стерилизатор для обеззараживания, далее проходит блоки рулонных фильтров с рейтингом 5 мкм. Затем обеззараженная и свободная от взвешенных веществ вода поступает на стадию двухступенчатого осмоса. Мембранные блоки I и II ступеней соединены последовательно по фильтрату. После очистки на обратноосмотических мембранах обессоленная вода собирается и подается в блок конверсии газа.



Все вышеотмеченное подтверждает, что внедрение эффективной технологии конверсии попутного нефтяного газа в первую очередь осложняется процессами подготовки сырья. Однако приведенные в статье технические наработки и экономические показатели действующих установок позволяют говорить о перспективности

процессов газохимии в отношении малотоннажных установок переработки попутного нефтяного газа. При этом все возникающие проблемы являются лишь стимулом для выработки новых технических решений, которые впоследствии могут применяться во всех сферах деятельности нефтяных и газовых компаний. ■

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Доналд Л. Бардик, Уильям Л. Леффер. Нефтехимия. М.: Олимп Бизнес, 2007. С.189–193.
2. Лапидус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. М.: ЦентрЛитНефтегаз, 2008. С. 357–358.
3. Дульнев А.В., Обысов А.В., Головкин В.И. и др. Исследование процесса получения катализатора конверсии метана на новом сферическом перфорированном носителе и оптимизация технологии его производства // Газохимия. 2008. № 3. С. 82–89.
4. Дульнев А.В., Обысов А.В., Головкин В.И. и др. Разработка катализатора паровой конверсии метана для повышения технико-экономических показателей трубчатой печи // Газохимия. 2008. № 4. С. 76–79.
5. Пат. 2506233 РФ, МПК C02F 9/04 C02F 103/04. Установка для подготовки обессоленной воды для производства синтез-газа / С.Н. Шевкунов, А.Н. Настин (РФ). Опубл. 10.02.2014. Бюл. № 4.
6. Пат. 2453525 РФ, МПК C07C 31/04 C07C 29/151 C01B 3/32 B01J 8/00. Способ получения метанола из природного газа и установка для его осуществления / М.В. Попов, А.М. Фридман, Р.М. Минигулов, С.Н. Шевкунов, Р.Р. Юнусов (РФ). Опубл. 20.06.2012. Бюл. № 17.
7. Пат. 123406 РФ, МПК C02F 1/00. Установка для подготовки обессоленной воды и производства синтез-газа / С.Н. Шевкунов, А.Н. Настин (РФ). Опубл. 27.12.2012. Бюл. № 36.
8. Пат. 102537 РФ, МПК B01J 19/00. Установка для получения метанола из природного газа / М.В. Попов, А.М. Фридман, Р.М. Минигулов, Шевкунов С.Н., Юнусов Р.Р. (РФ). Опубл. 10.03.2011. Бюл. № 7.

#### REFERENCES

1. Donald L. Burdick, William L. Leffler. Petrochemistry. Moscow, Olimp – Business, 2007, P. 189–193. (In Russian)
2. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. Gaschemistry. Moscow, CentrLitNeftegaz, 2008, P. 357–358. (In Russian)
3. Dulnev A.V., Obysov A.V., Golovkov V.I., et al. Researching the Process of Obtaining a Methane Conversion Catalyst on a New Spherical Perforated Medium and Optimizing its Production Technology. Gazokhimiya = Gaschemistry, 2008, No. 3, P. 82–89. (In Russian)
4. Dulnev A.V., Obysov A.V., Golovkov V.I., et al. Developing a Methane Steam Conversion Catalyst to Enhance Technical and Economic Performance of Tube-Type Furnaces. Gazokhimiya = Gaschemistry, 2008, No. 4, P. 76–79. (In Russian)
5. Patent No. 2506233 of the Russian Federation, MPK C02F 9/04 C02F 103/04. A Demineralized Water Treatment Plant for Synthetic Gas Production by S.N. Shevkunov, A.N. Nastin (Russian Federation). Publ. on February 10, 2014, Bull. No. 4. (In Russian)
6. Patent No. 2453525 of the Russian Federation, MPK C07C 31/04 C07C 29/151 C01B 3/32 B01J 8/00. A Means for Obtaining Methanol from Natural Gas and a Plant for its Fulfillment by M.V. Popov, A.M. Fridman, R.M. Minigulov, S.N. Shevkunov, R.R. Yunusov (Russian Federation). Publ. on June 20, 2012, Bull. No. 17. (In Russian)
7. Patent No. 123406 of the Russian Federation, MPK C02F 1/00. A Demineralized Water Treatment Plant for Synthetic Gas Production by S.N. Shevkunov, A.N. Nastin (Russian Federation). Publ. on December 27, 2012, Bull. No. 36. (In Russian)
8. Patent No. 102537 of the Russian Federation, MPK B01J 19/00. A Plant Obtaining Methanol from Natural Gas by M.V. Popov, A.M. Fridman, R.M. Minigulov, S.N. Shevkunov, R.R. Yunusov (Russian Federation). Publ. on March 10, 2011, Bull. No. 7. (In Russian)