



Опыт углеводородных хладагентов в циклах производства СПГ



к.х.н., директор по развитию ООО «НПТ «Синтез»

к.т.н., главный редактор журнала «Холодильная техника»
E-mail: talyzin_maxim@mail.ru

Пономарев В. Г.

Талызин М.С.

Циклы, применяемые при производстве СПГ:

- Классический каскадный цикл на 3-х рабочих веществах.
- Однопоточный цикл на многокомпонентном хладагенте с одним и двумя контурами (цикл А.П. Клименко).
- Детандерный цикл с использованием перепада давления на газоредуцирующих станциях (ГРС).
- Дроссельный цикл с использованием перепада давления на ГРС.
- Цикл с использованием жидкого азота из ВРУ.

Холодильные агенты:

| <i>Компонент</i> | <i>Температура, °C</i> | <i>Компонент</i> | <i>Температура, °C</i> |
|------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|
| <i>Азот</i> | <i>-195,8</i> | <i>Пропан</i> | <i>-42,1</i> |
| <i>Метан</i> | <i>-161,5</i> | <i>И-бутан</i> | <i>-11,7</i> |
| <i>Этилен</i> | <i>-103,7</i> | <i>Н-бутан</i> | <i>-0,5</i> |
| <i>Этан</i> | <i>-88,6</i> | <i>И-пентан</i> | <i>27,9</i> |
| <i>Пропилен</i> | <i>-47,2</i> | <i>Н-пентан</i> | <i>36,1</i> |

Требования к исходным компонентам. Пропан:

| № п/п | Наименование компонента | Единица измерения | Содержание компонента |
|----------|---|-------------------|----------------------------|
| 1 | Пропан, не менее | % мол. | 95 |
| 2 | Этан, не более | % мол. | 2 |
| 3 | Сумма бутанов, не более | % мол. | 3 |
| 4 | СО ₂ , не более | ppm мол. | 50 |
| 5 | Метанол, не более | ppm мол. | 1 |
| 6 | Вода, не более | ppm мол. | 20 |
| 7 | Сероводород, не более | ppm мол. | 5 |
| 8 | Общая сера, не более | ppm мол. | 5 |
| 9 | Диены, не более | ppm мол. | 5 |
| 10 | 1,3-бутадиен, не нормируется | ppm мол. | определение обязательно |
| 11 | Алкины, не более | ppm мол. | 5 |
| 12 | Оксигенаты, не нормируется | ppm мол. | определение обязательно |
| 13 | Кислород, не более | ppm мол. | 1 |
| 14 | Олефины (C ₂ , C ₃ , C ₄), не более | % мол. | 1 |
| 15 | Пропилен, не нормируется | ppm мол. | 700 |

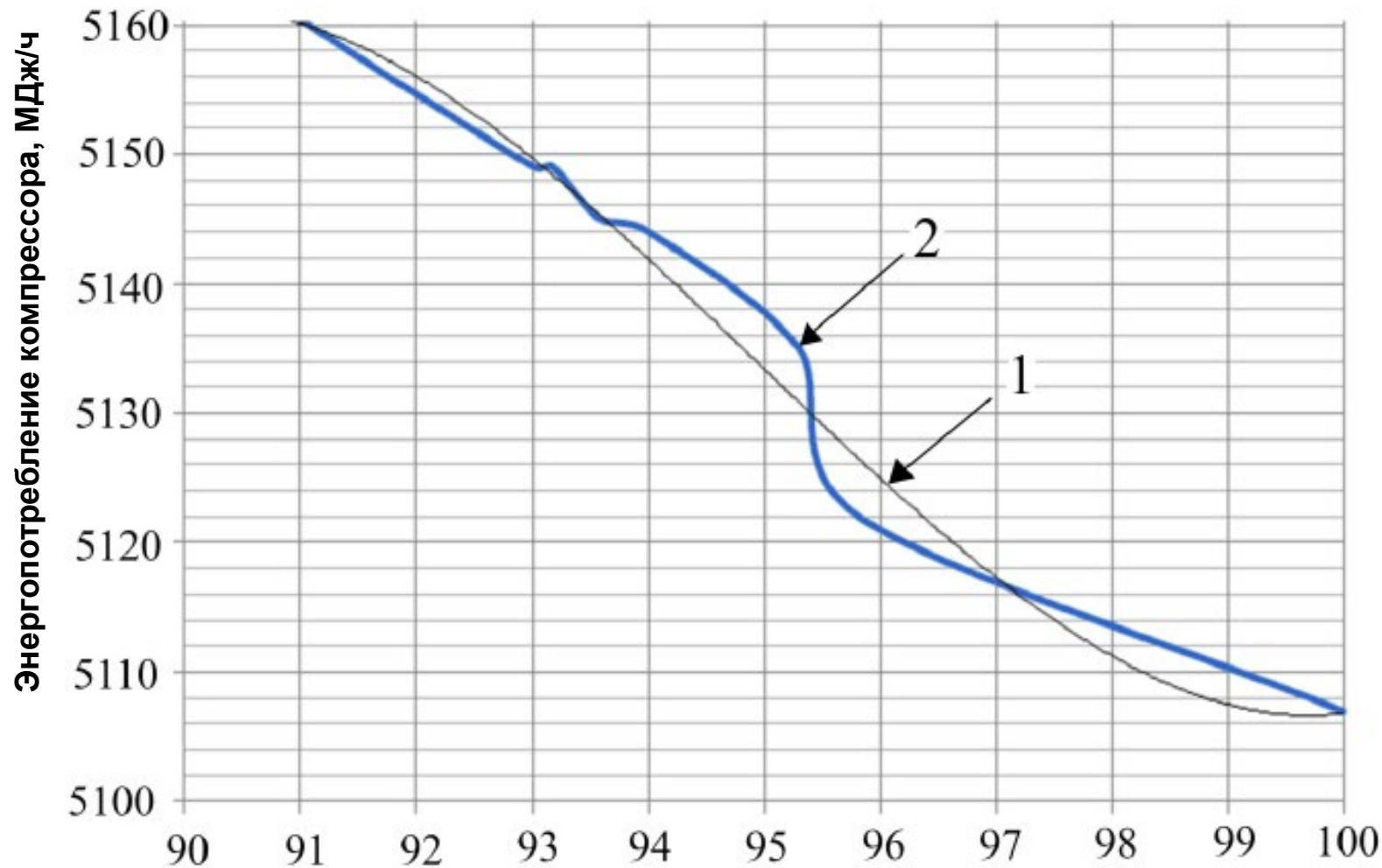
Технические характеристики. Пропан:

| № п/п | НАИМЕНОВАНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ | НОРМА | | |
|----------|---|---|---|--|
| | | Хладон R290 МАРКА А ТУ 19.20.31-089- 48420562-2017 | Хладон R290 МАРКА Б ТУ 19.20.31-089- 48420562-2017 | Пропан ВЧ 4.0 ТУ 19.20.31-098- 48420562-2018 |
| 1. | Внешний вид | Бесцветный газ без запаха | | |
| 2. | Объёмная доля, компонентов, % | | | |
| | – пропана, %, не менее | 99,9 | 99,8 | 99,99 |
| | – сумма низкокипящих компонентов (воздух, метан, этан), не более | 0,050 | 0,050 | 0,008 |
| | – сумма высококипящих компонентов (пропилен, углеводороды C ₄) и выше | 0,150 | 0,150 | 0,006 |
| 3. | Массовая доля сероводорода и меркаптановой серы %, не более | 0,0001 | 0,0001 | 0,0010 |
| 4. | Массовая доля воды, % не более | 0,001 | 0,001 | 0,0012 |
| 5. | Массовая доля нелетучего остатка, %, не более | 0,01 | 0,01 | 0,001 |

Влияние на эксплуатационные характеристики

- В смесевом хладагенте в связи с низкой растворимостью в этих условиях его примесей - оксигенатов (спирты, эфиры, кислоты), а также бензола, углекислого газа существует высокий риск образования твердой фазы.
- В результате осаждения твердой фазы появляются отложения на теплообменных поверхностях, ухудшающие теплообмен, а также уменьшается просвет теплообменных трубок с последующей их закупоркой, в результате неизбежна остановка технологической линии для размораживания для очистки теплообменников.
- Непредельные соединения, в том числе диены, в этих температурных условиях полимеризуются на стенках теплообменника, затрудняя теплопередачу и ухудшая процесс сжижения природного газа.
- Серосодержащие (меркаптаны) могут вызывать коррозию оборудования.
- Снижение эффективности оборудования
- Повышенный износ компонентов контура

Снижение эффективности оборудования



Содержание пропана в хладагенте, %
1- аппроксимация; 2 – расчетные данные

Высокие показатели качества обеспечиваются

- ✓ **чистое сырьё**
- ✓ **отдельные максимально селективные методы очистки от каждой примеси**
- ✓ **правильный подбор последовательности методов очистки - ректификация, кондиционирование, сорбция грубая и финишная, фильтрация, кондиционирование**
- ✓ **выбор материалов для технологического оборудования и тары – подготовка внутренних поверхностей оборудования с прогревом установки под глубоким вакуумом и продувкой очищенным продуктом**
- ✓ **особое внимание подключению транспортных ёмкостей и пробоотбору - для каждого хладагента – своя ёмкость хранения сырья, своя ректификационная установка, свои пробоотборники, стационарные накопители готового продукта и отдельные танк-контейнеры; хроматограф в составе автоматизированной ректификационной установки**
- ✓ **контроль процессов с целью предохранения от влияния воздуха**

Патент RU2714123C1_20200212:

предварительная очистка технического сжиженного углеводородного газа от меркаптанов в адсорбере(адсорбент - силикагель, пропитанный насыщенным раствором сульфата или хлорида меди(II));

- очистка сжиженного углеводородного газа от непредельных углеводородов C3 -C4 в химическом реакторе;
- очистка сжиженного углеводородного газа от углеводородных и воздушных примесей в ректификационной установке;
- осушка целевого продукта.



«СПГ Портовая», Ленинградская область



СПГ «Криогаз - Высоцк», Ленинградская область



**СПАСИБО
за внимание!**

