

含油天然气的 汽油回收

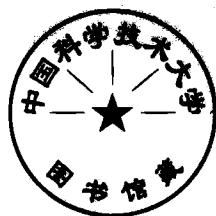
苏联 А. П. 哈利普等著

石油工业出版社

含 油 天 然 气 的 汽 油 回 收

苏联 A. 具. 哈利普等著

李景汾 李桐鈞 高志光译



石油工業出版社

內 容 提 要

本書敘述从含油天然氣中回收汽油的現代方法：壓縮法、油吸收法、冷凍法及吸着法，對各種流程做了分析，並指出了提高回收率的方法。書中對凝縮氣田氣體加工工廠的工藝及設備和氣體分離的流程也作了闡述。

本書適用於石油氣體工業的工程技術人員及操作人員。

А. Л. ХАЛИФ, Н. В. КЕЛЬЦЕВ

ОТБЕНЗИНИВАНИЕ ПОПУТНЫХ

НЕФТЯНЫХ ГАЗОВ

根據蘇聯國立石油燃料科技書籍出版社(ГОСТОПТЕХИЗДАТ)

1955年莫斯科版翻譯

統一書號：15037•64

含油天然氣的汽油回收

李景汾、李樹鈞 孟志光譯

*

石油工業出版社出版 (地址：北京六鋪炕石油工業部十号楼)

北京市書刊出版業營業許可證出字第083號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

*

787×1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 印張6 $\frac{3}{4}$ * 119千字 * 印1—3,100冊

1956年8月北京第1版第1次印刷

定價(10)1.1元

緒 言

苏联共产党第十九次代表大会的決議規定，在五年內將天然气及含油石油气体的產量增加 80% 左右^①，而且气体的应用範圍也因供应生活上的需要，作为汽車燃料及化学產品的原料而擴大。

随着液化气体需要量的增加，必須更完全地回收含油天然气中的汽油，並有效地回收气体中的乙烷、丙烷及丁烷。为了解决这些問題，根据气体的性質及其运输和利用的条件來正确地選擇从含油天然气中回收汽油的工藝流程是具有重大意义的。

气体汽油工厂所用的流程，主要是回收气体汽油，这已不能滿足國民經濟發展的要求了。

近年來在本國及外國的工業中出現了一些能保證有价值烴类高回收率的新的方法和流程。

本書中引述了气体汽油工厂現代化的流程，簡述了工厂的設備及主要操作指标，各种过程的計算数据。

必須提出，当各种有价值的組分的回收深度不同时，目前尚不能对从不同組成的气体中回收汽油定出标准的流程。因此，为了選擇从不同組成的含油天然气中回收汽油的合理流程，必須作詳細的技術經濟計算。

① 据苏联共产党第二十次代表大会關於 1956—1960 年苏联發展國民經濟第六个五年計劃的指示中的規定，在 1960 年——第六个五年計劃的最后一年石油的產量为 13500 万吨，比 1955 年增加 91%；煤气產量为 400 億立方公尺，比 1955 年約增加 3 倍。——編者

在这本篇幅不大的書中很难充分闡明从气体中回收汽油的全部問題。对这些問題在國內外的文献上曾有大量的著作記載。由此，作者將採納讀者的任何批評和意見並致謝意。

目 錄

緒 言

第一章 烴类气体的性質 5

天然气和含油天然气 5

各种产品的应用 8

第二章 气体中机械雜質的清除 11

机械雜質 11

分离器的类型 13

第三章 压 縮 法 20

压縮过程 20

压縮裝置的流程 21

压縮机 22

气体的冷却 24

压縮汽油的組成 25

第四章 油吸收法 27

吸收过程 27

設 备 30

防止吸收剂的損失 35

工藝流程 35

提高丙烷回收率的方法 38

現有工厂的流程 49

第五章 用適度冷冻法回收气体中的汽油 57

冷凝和分餾过程 57

工藝流程 58

貧气和富气的汽油回收 61

現厂的流程 63

第六章 吸 着 69

吸着等溫綫	70
气体和蒸汽的吸着試驗研究	84
吸着的选择性	88
吸着速度	92
週期式裝置的操作原理	94
活性碳吸着工厂的流程	99
在流动的吸着剂層中連續地回收和分离烴类的方 法	103
第七章 凝縮气田气体的汽油回收	127
凝縮气田气体加工的原理流程	129
烴类在吸收油中的溶解度，吸收剂及吸收条件的选择	143
高压下相平衡的計算方法	151
第八章 气体分餾裝置	159
气体分餾裝置的產品	159
設 备	159
工藝流程	160
合理流程的选择	162
气体分餾裝置的流程	167
異丁烷塔操作的分析	168

第一章 烴类气体的性質

天然气和含油天然气

与石油在一起而在分离时自石油中分离出来的烴类气体通常称之为含油天然气。

蕴藏在不含石油的岩層中的烴类气体通常称之为天然气。气体和石油在岩層中的状态是由油田的条件、气量数量、压力和温度的情况而决定的。

在自然条件下，气体能完全溶解在石油中，也能在油田穹窿部分形成气頂，也可形成这样的油田：其中主要为气态烴类，有少部分液态烴类溶解在内，通常称为凝縮气田。

在採油过程中，由於在井身、分离器、管道及計量器内压力的下降，所以溶解在石油中的气体就可以从石油中分离出来。

大部分气体在油气分离器中从石油中分离出来。但仍有一部分气体溶解在石油中，而这些气体一直到在進行石油穩定时才被分离出来並加以收集。

大部分含油天然气中含有大量烷屬烴(从甲烷至癸烷)和少量的环烷烴。某些含油天然气具有極少量的芳香烴。此外，在气体中有时还含有硫化氫、硫醇、二氧化碳和氮气。在含油天然气中也含有空气，其数量随礦場集气系統的密閉情况而定，有时能达 60—70%。

組成天然气和含油天然气的單一烴类的化学物理性質在許多手册中已有詳細的記載。

重質烴类(丙烷及丙烷以上)的含量低於 50 克/公尺³ 的气体称之为干气或貧气。当重質烴类之含量在 50—150 克/公尺³

表 1

气 体	比重 (对空气)	空气 %	H ₂ S	N ₂ 和 惰性气	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	i-C ₄ H ₁₀	n-C ₄ H ₁₀	i-C ₅ H ₁₂	n-C ₅ H ₁₂ +
含油天然气												
圖依馬茲	1.035	—	—	9.4	0.2	41.90	20.0	17.3	2.2	5.7	1.1	2.2
羅曼什金	—	—	—	11.5	0.1	37.0	20.0	18.5	2.0	6.2	—	4.7
巴甫林	1.065	—	—	9.0	—	38.5	21.0	20.0	2.2	5.8	1.2	2.3
舒古罗沃	0.937	—	1.4	44.5	1.2	33.0	9.0	6.0	0.5	2.5	—	1.9
布古罗斯蘭	0.812	—	1.09	—	0.77	72.49	9.79	7.54	—	8.32	—	—
左里內	1.105	—	—	4.5	0.2	36.0	23.5	23.0	2.6	6.7	—	3.5
巴庫真空气	0.819	46.80	—	—	3.2	47.64	1.31	0.26	—	0.26	—	0.53
格罗茲內	1.482	—	—	—	—	30.8	7.5	21.5	9.9	10.5	—	19.8
博里斯拉夫	0.873	38.0	—	—	0.3	49.34	3.92	3.03	0.31	2.22	—	2.83
耶拉甫里夫	0.665	—	1.6	8.7	1.3	78.25	5.14	2.35	—	2.65	—	—
索古洛沃戈尔	1.130	4	—	7.8	1.2	43.4	7.8	16.8	—	12.0	—	7.0
天然气												
薩拉托夫	0.581	—	—	3.0	0.2	94.7	1.89	0.25	—	0.05	—	—
达沙夫	0.560	—	—	0.6	0.2	98.9	0.50	—	—	—	—	—
斯达甫罗波尔	—	—	—	1.0	0.3	98.3	0.26	0.12	—	0.02	—	—
凝缩气												
凝缩气田	0.664	—	—	—	—	90.63	2.94	2.02	0.47	1.79	0.21	1.94
凝缩气田	0.752	—	—	—	—	83.84	5.79	2.38	1.01	0.96	2.02	4.0

时，这类气体屬於中級，而当重質烴类之含量更高时則可列为富气。

表 1 所列为苏联不同油—气田和气田的若干含油天然气和天然气的組成(分子%)。

分析了表中的数据后，可以發現这样一点，即天然气中的重質烴类的含量比含油天然气为少，所以屬於干气类。在某些未列入表中的含油天然气中的 H_2S 含量达 5 % 而 CO_2 达 30 %。从表中所列的数字可以看出，格罗兹內气体中重質烴类的含量最大(50—60%)。

具有开采价值的凝縮气田中的气体中通常含有高百分数的甲烷，少量的乙烷、丙烷、丁烷和 0.5 % 或更多些的汽油。这些气体的特征是其中含有屬於煤油餾分而有时甚至屬於瓦斯油餾分的高分子烴类。

从分离器出來的石油与分离器的操作条件有关。有时含有大量溶解在其中的气体。表 2 所列为这些气体的組成(体積%)。

表 2

石 油	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	$i-C_4H_{10}$	$n-C_4H_{10}$	C_5+	N_2
罗曼什金	—	6.4	29.1	5.1	35.5	21.1	2.8
巴甫林	—	4.2	28.8	8.5	29.9	24.1	4.5
索古洛沃戈尔	5.2	0.5	14.0	8.6	34.4	29.4	3.7

从表中可以看出，在分离器后尚可自石油中分出含有 30 % 丙烷，35 % 丁烷和 29 % 汽油的富气。

由石油穩定而得到的气体可將其收集起來，並在气体汽油工厂中進行气体汽油的回收。

各种产品的应用

从含油天然气加工过程中一般可得到丙烷、丁烷、異丁烷和气体汽油，而有时还能得到乙烷和異戊烷。

我們來研討一下这些产品的主要利用方向。

乙烷 在化学工業上乙烷是很有价值的原料。乙烷脫氢后能得到乙烯和氢气。乙烯可以制造乙醇，由乙醇進一步就可得到合成橡膠和合成潤滑油。乙烷經氯化后就可变成作为消毒剂的氯乙基。乙烷也可用在冷冻裝置上作冷冻剂用。

丙烷 丙烷是汽車的一种很好的燃料，因为它能保證發动机在冷天容易起動並且允許在高压縮比下操作。当作为燃料來使用时，丙烷能減少零件的磨損並能降低潤滑油的消耗。

丙烷的辛烷值接近 100。

丙烷廣泛地被用作家用气爐的燃料，化学工業原料和潤滑油脫瀝青以及選擇精制的溶剂。

在冷冻作業中也用丙烷來做冷冻剂。

丙烷儲存在气瓶中並以特制的鐵路槽車來運輸。

丁烷及異丁烷 丁烷是汽車的优良燃料。它的辛烷值为 91。但鑒於在低温时它的蒸汽压較低，故在冬季不能單獨使用。通常使用丙烷-丁烷混合物，其組成随季節而变。在夏季，液化气体中可含 90% 的丁烷和 10% 的丙烷。在春季和秋季，丙烷的含量需要增加到 50%，而在冬季，特別在寒冷地区，以採用 70—80% 丙烷和 20—30% 丁烷的混合物較為適宜。

丁烷是化学工業中很有价值的原料。丁烷脫氢后就生成丁烯，丁烯和異丁烷經烷化和疊合后就能得到高辛烷值汽油。

丁烷深度脫氢后能獲得作为合成橡膠原料的丁二烯。

異戊烷 異戊烷被用來作为航空汽油的添加剂以提高汽油的辛烷值和揮發度。

工業用(商品)丙烷、丁烷和異戊烷的性質列於表3中。

气体汽油 自含油天然气中得到的气体汽油的特征为：輕分輕、初餾点低和蒸汽压高。未經穩定的气体汽油中的組成主要是：戊烷以及戊烷以上的烴类、丙烷和10—30%的丁烷。

表 3

指 标	商品丙烷	商品丁烷	商品異戊烷
在下列温度(°C)时的蒸汽压, 大气压			
21.0	8.67	2.09	—
37.8	13.5	4.15	1.55
40.6	14.5	4.58	—
54.4	20.7	6.84	—
液态烴类之比重 $d_{4}^{15.6}$	0.509	0.582	0.620
760公厘水銀柱时的初餾点, °C	—46	—10	24—34
在空气中的自燃点, °C	493—549	482—537.8	—
恒压下的热容, 仟卡/公斤, °C	0.57	0.54	—
在压力为760公厘水銀柱及沸点下的 汽化热, 仟卡/公斤	103	92.6	—
爆炸范围, %			
下限	2.40	1.9	1.45
上限	9.6	8.5	7.5

在工業上不使用純态的气体汽油，而通常与車用汽油、凝縮气田汽油或航空汽油混合使用。

表 4

汽 油	20°C时 的比重	恩氏蒸餾, °C							於ЦИАТИМ-51型設備 中蒸餾, %体積				
		初餾 点	10%	50%	90%	終餾 点	殘 余 %	損 失 %	丙 烷	異 丁 烷	正 丁 烷	異 戊 烷	正以 戊上 烷
未穩定的	0.670	24	30	55	110	147	0.6	5.4	0.5	1.4	12.4	28.0	57.7
穩定的	0.688	36	49	73	120	155	1.0	2.0	—	—	4.51	95.46	

表 4 所列為兩種氣體汽油(穩定的和未穩定的)的分析結果。

現在已經研究出了用催化加工方法來改善氣體汽油品質的方法。表 5 所列為用汽油的重餾分經鉑重整后得到的催化汽油的性質。

表 5

指 标	原始汽油餾分	鉑重整后的餾分
比重	0.749	0.779
蒸餾, °C:		
初餾点	89	63
10%餾出温度	98	84
50%餾出温度	113	110
90%餾出温度	146	150
終餾点	168	169
辛烷值:		
未加鉛	57.9	89.6
每公斤汽油加 2.5 毫升 四乙鉛后	77.6	98.2

从此表可得出这样的結論, 即氣體汽油的低辛烷值餾分經催化加工后能將辛烷值提高 32 个單位, 从而將汽油轉化成优良的航空汽油。

把氣體汽油与車用汽油或航空汽油比較一下, 就可以發現这样一点, 即氣體汽油的輕餾分較多而比重較小, 將氣體汽油加到車用汽油中就可促使車用汽油中的輕餾分含量增加。

文 献

1. Смирнов А. С. Технология углеводородных газов. Гостоптехиздат, 1946.

2. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, вып. 1, 2, 3, 4. Под ред. М. Д. Тиличеева. Гостоптехиздат, 1946, 1947, 1951, 1953.

3. Козлов А. Л. Геохимия природных газов. Гостоптехиздат, 1950.

4. Ромэн А. и Кранке Э. Справочник по бутан-пропану. Гостоптехиздат, 1949.

5. Самоль Г. И. и Гольдблат И. И. Применение горючих газов в автотракторных двигателях. Гостоптехиздат, 1952.

第二章 气体中机械雜質的清除

机 械 雜 質

進入气体汽油工厂的气体通常含有机械雜質——砂礫、气体管道的腐蝕產物、水滴以及壓縮机的潤滑油和从分离器中被帶出來的石油的油滴。所有这些雜質都沉積在吸收剂上而將其沾污。雜質沉積在吸收塔和蒸脫塔中能將泡帽的孔縫堵塞並將塔盤表面盖复，这样就阻碍了正常的冒泡作用。从吸收剂中分出來的雜質如沉積在換热器中则会惡化热傳導，因而引起加热吸收剂用的蒸汽的过量消耗。当冷却器有污垢时就使打入吸收塔頂的贫油的温度增高，因而也就降低了具有特殊用途的烴类的回收率。

在活性碳吸着裝置中如有潤滑油和石油的油滴沉積在活性碳上，就会降低活性碳的吸着能力。

表 6 所列為取自油吸收裝置(回收含空气量达 60% 的气体中的气体汽油用)的換热器中的沉積物的分析。

从表中可以看出，沾污換热設備表面的沉積物主要系由氧化鉄和被氧化的吸收油的叠合物所組成。

表 6

沉 積 物, %	蒸汽預热器	吸收油換热器
不溶於苯的机械雜質	79.6	30.8
油	20.4	69.2
机械雜質中的灰分	35.6	15.6
灰分中的氧化鉄	75.2	58.9

当輸送含有硫化氢的气体时，管道的腐蝕產物主要为硫化鉄，硫化鉄由气流携走而嚴重地沾污了設備。因此这样的气体必須仔細地加以淨化。

表 7 所列為从兩条气体管道(在其中輸送硫化氢含量达1%的气体)的分离器中所取得的塵垢的分析結果。

表 7

气体管道編號	元素硫, %	水分, %	硫化鉄及氧化鉄	有机物, 礦物性雜質和損失
1	0.55	6.72	55.7	37.03
2	1.07	6.96	71.0	20.98

从表中可以看出在腐蝕產物的成分中，硫化鉄 和氧化鉄 佔55.7—71%。沉積物的其余部分为有机物及礦物質。

当在顯微鏡下觀察塵垢时，就能确定在塵垢中除了硫化鉄的無定形圓細粒外，尚含有帶鈍边的石英結晶以及無水氧化鉄的顆粒，这些都可用化学分析來証实。

表 8 所列為从輸送無硫气体的新、旧气体管道的分离器中

所得的塵垢分析。

表 8

塵 垢 成 分	从新的气体管道	从旧的气体管道
鉄和鉄化合物, %重量	64.4	53.2
水和揮發物, %重量	2.6	2.6
礦物性雜質	33.0	44.2

从表中可以看出, 在这一情況下塵垢主要还是由鉄的化合物所組成。

分 离 器 的 类 型

在气体汽油現有生產过程中所採用的分离器現有四种: 1) 沉降式, 2) 联合式, 3) 旋風式, 4) 過濾式。

上述各分离器还有干式和湿式之分。湿式分离器与干式分离器之区别在於气体中含有的顆粒自气流中分出后即粘附於被液体所湿润的表面上, 而随液体一起自系統中除去。

沉 降 式 分 离 器

沉降式分离器是由直徑为0.5—1.5公尺的立式或臥式圓筒構成。

圖 1 所示系採油場所用分离器中的一种型式。

气体在進入分离器时其运动速度突然降低, 这时懸浮在气体中的顆粒在重力的作用下就沉降到設備的底部。在沉降式分离器中通常可分出大於 20μ 的顆粒; 为了分出更細的顆粒, 計算所得的設備尺寸就要很大。

球狀顆粒在重力作用下的沉降速度可用斯托克斯方程式表示。

$$w = \frac{d^2(\gamma_1 - \gamma_2)}{18\eta}, \quad (1)$$

此处 w ——对气流而言，顆粒的相对运动速度，公尺/秒；
 γ_1 ——顆粒之重度，公斤/公尺³；
 γ_2 ——在一定压力及温度下的气体的重度，公斤/公尺³；

η ——介質的粘度，公斤·秒/公尺²；

d ——顆粒直径，公尺。

当雷諾数 <1 时，方程式(1)具有足够的正确性。形状不规则的顆粒的实际沉降速度低於球状顆粒的沉降速度。

在立式的分离器中，顆粒的沉降速度与逆流气体的速度有关。

試研討一下对沉降式分离器操作效率有影响的一些因素。

压力的影响 当分离器中的压力升高时，气体的重度及粘度也都增高。

根据斯托克斯公式，当压力升高时由於气体重度增高，顆粒的沉降速度即减小。对液体顆粒而言，則產生了另一些情况。气体中水分的濃度随系統中压力的升高而增加，而且水分开始凝結在液滴上，这样即使其直径增

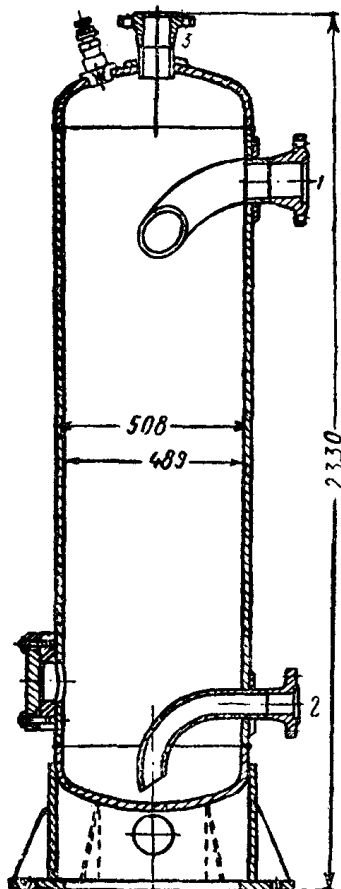


圖 1 沉降式分离器
 1—气体进口； 2—排除沉积物的排液管； 3—气体出口。