

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СЖИЖЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕВОДОРОДНОГО ПРОПЕЛЛЕНТА

Сальникова Е.В., канд. хим. наук, доцент, Иткулова Л. Х.
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Общее название пропелленты получили от латинского слова *propellentis* — выгоняющий, толкающий. Данные соединения представляют собой инертные химические вещества, благодаря которым создается избыточное давление, обеспечивающее вытеснение из упаковки активного состава и его диспергирование в атмосфере [4].

В течение длительного времени в качестве пропеллентов применяли хлорфторуглеродные газы (ди- и трихлорфторметан, дихлортетрафторметан, хлордифторэтан), получившие общее название «фреоны», невоспламеняемость которых была основным преимуществом. В настоящее время они полностью сняты с производства. В качестве пропеллентов используются сжатые газы: сжатый воздух, азот, оксид азота, диоксид углерода, бутан, пропан.

Наиболее эффективными заменителями фреоновых пропеллентов, признанных озоноразрушающими веществами, являются экологически безопасные углеводородные пропелленты (УВП) [2].

В настоящее время углеводородные пропелленты во всем мире являются одними из наиболее распространенных, и широко применяются во всех типах аэрозолей.

Углеводородный пропеллент – сжиженный углеводородный газ (пропан, бутан или их смесь), глубоко осушенный и очищенный от серосодержащих соединений (сероводорода и меркаптанов). Преимущество УВП как наполнителя аэрозольных упаковок обусловлено его термической стабильностью, низкой вязкостью (менее $1,0 \cdot 10^{-4}$ Па при 20°C), незначительным поверхностным натяжением, низкой плотностью ($0,5 \dots 0,6$ г/см³ при 20°C), доступностью и сравнительно небольшой стоимостью.

Главными показателями качества УВП, помимо фракционного состава, обуславливающего нужную упругость паров, являются минимальное содержание примесей сернистых соединений, непредельных углеводородов и запахов.

Физико-химические свойства УВП для аэрозольных упаковок должны соответствовать требованиям ТУ 39-892-93 [8] или требованиям международных стандартов к качеству УВП ТУ РБ 400051902.001-2004 [9] (таблица 1).

Таблица 1 – Физико-химические свойства УВП для аэрозольных упаковок

Показатели	Нормативный показатель		
	ТУ 39-892-93	ТУ РБ 400051902.001-2004	
		Марка А	Марка Б
Избыточное давление насыщенных паров при 20°С	0,33 – 0,40	0,30 – 0,40	0,45 – 0,70
Массовая доля компонентов, %			
Этана, не более	0,5		1,5
Сумма пропана, бутана, изобутана, не менее	99,0		98,0
Пентанов, не более	0,5		0,5
Непредельных у/в, не более	0,02		0,02
Массовая доля сернистых соединений, % не более		0,0005	
Массовая доля нелетучих соединений, % не более		0,001	
Массовая доля воды, % не более		0,01	
Плотность, кг/м ³	530 – 560	Не нормируется	
Запах	Соответствует запаху образца-эталона		

При массовой доле пентанов менее 0,1% и сернистых соединений менее 0,00005% гарантируется качество пропеллента для изготовления продукции парфюмерного и косметического назначения [5].

Годовой объем потребления пропеллентов различных видов в России составляет около 16 тыс. тонн, в том числе:

- углеводородные пропелленты (УВП) – 92%;
- диметиловый эфир (ДМЭ) – 7%;
- хлорфторуглероды (ХФУ) – не более 1%.

Основные направления использования пропеллентов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Направления использования пропеллентов и их содержание в аэрозольных композициях

Область использования	Тип аэрозоля	Тип наиболее распространенных применяемых пропеллентов	Массовое содержание пропеллентов в аэрозольной композиции, %
Парфюмерия и косметика	Дезодоранты, лаки для волос и прочее	Углеводородные пропелленты (УВП), диметиловый эфир(ДМЭ)	30-50
	Пены		20-40
	Пасты	N ₂ O, N ₂	20-40
Бытовая химия	Освежители воздуха, антистатики и др.	УВП, ДМЭ	60-80
	Средства дезинфекции, дератизации и пр.		70-90
Лакокрасочная отрасль	Лаки, краски, эмали	УВП, ДМЭ	20-60
Промышленное использование	Антикоррозионные составы, клеи	УВП, ДМЭ	20-30
	Полиуретановые пены		40-70
Медицина	Медицинские аэрозоли	Хладон-11, 12, хладон-227ea	40-70
Пожаротушение	Пожаротушащие составы, пены	Хладон-218, 125	-
Пищевые продукты	Пасты, кремы и пр.	N ₂ O, N ₂	-

Прогноз совокупного потребления УВП в России до 2030 г. показывает их значительный ежегодный прирост (рисунок 1) [2].

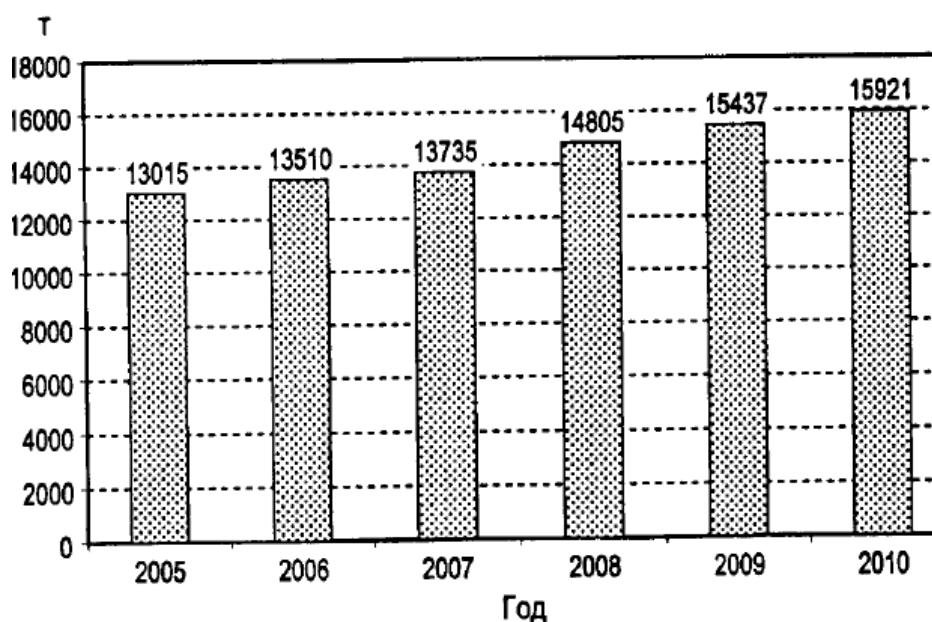


Рисунок 1 – Совокупное потребление УВП в России 2005 – 2010гг.

Углекислотный пропеллент (УВП) – сжиженный углекислотный газ, легкий, осушенный, высокой степени очистки от серосодержащих соединений (сероводорода и меркаптановой серы), что делает его экологически чистым продуктом [7].

В данной работе рассматривается возможность организации производства УВП согласно ТУ 39-892-93 [8] и ТУ РБ 400051902.001-2004 [9] на базе производственных мощностей и на основе продукции гелиевого завода ООО «Газпром добыча Оренбург».

Гелиевый завод ООО «Газпром добыча Оренбург» предназначен для очистки природного газа от меркаптановой серы с одновременно глубокой осушкой от влаги и дальнейшей его переработки с получением целевых компонентов: гелия, этановой фракции и СУГ [6].

Очистка широкой фракции легких углеводородов (ШФЛУ) от сернистых соединений, вырабатываемой в процессе низкотемпературного газоразделения на установках производства гелия I, II и III очередей гелиевого завода, и получение сжиженных газов предусматривается на установке У-26 Оренбургского Гелиевого Завода [3].

Оценка экономической эффективности инвестиций в производство УВП показывает, что самые высокие результаты могут быть получены при условии размещения установки по производству УВП на промплощадке действующих установок У-540/У-560 (отделения фракционирования ШФЛУ и СПБТ соответственно).

Моделирование процесса получения углекислотного пропеллента проводилось в программе Aspen Hysys v 7.2.

Колонна 560К-01 установки У-26 предназначена для разделения СПБТ на пропан технический и бутан технический. В колонне поддерживаются следующие параметры процесса (по проекту):

давление не более 2,2 МПа;

температура верхней части не выше 65°С;
 температура в кубе не выше 118°С

Колонна имеет диаметр 3400 мм и высоту 32,31 м. Она оснащена регулярными насадками «Петон» [1].

С верха колонны отводится пропан технический, а с куба – бутан технический, которые удовлетворяют требованиям ГОСТ 20448-90 [10] с изм. №1, 2 и ГОСТ Р 52087-2003 [11].

Согласно расчетам режим работы колонны 560 К-01 для получения УВП, соответствующего качества, должен соответствовать следующим показателям:

Температура верха	56,33°С
Температура низа	99,35°С
Давление в верхней части	1,55 МПа
Давление в кубе	1,56 МПа
Флегмовое число	0,6

При таком режиме работы колонны мы получим верхний продукт в количестве 285 264 т/г и кубовый продукт в количестве 386 988 т/г. Составы получаемых продуктов представлены в таблицах 3, 4.

Таблица 3 – Состав верхнего продукта колонны 560К-01

Наименование компонента	Массовая доля, %
1	2
C ₂ H ₆	0,50
C ₃ H ₈	98,98
и-C ₄ H ₁₀	0,55
н-C ₄ H ₁₀	0,02
и-C ₄ H ₈	0,0
и-C ₅ H ₁₂	0,0
н- C ₅ H ₁₂	0,0
C ₆ H ₁₄	0,0
Сумма	100,0

Таблица 4 – Состав кубового продукта колонны 560К-01

Наименование компонента	Массовая доля, %
1	2
C_2H_6	0,00
C_3H_8	39,83
и- C_4H_{10}	22,69
н- C_4H_{10}	37,19
и- C_4H_8	0,12
и- C_5H_{12}	0,16
н- C_5H_{12}	0,01
C_6H_{14}	0,00
Сумма	100,0

Как видно из таблиц, ни один из продуктов колонны 560К-01 не соответствует требованиям, предъявляемым к углеводородному пропелленту (таблица 1).

Поэтому для получения целевого продукта необходимо компаудирование фракций ПТ и БТ в определенном соотношении. Смешение предлагается провести в буллитах на установке компримирования и перекачки сжиженных углеводородных газов У-28.

В результате выполненных расчетов установлено необходимое соотношение ПТ и БТ для получения УВП, соответствующего по качеству ТУ 39-892-93 [8] или ТУ РБ 400051902.001-2004 [9] (таблица 1). Для получения УВП необходимо смешать 1 часть ПТ и 0,14 БТ. Состав и физико-химические свойства полученного УВП представлены в таблицах 5, 6.

Таблица 5 – Состав углеводородного пропеллента

Наименование компонента	Массовая доля, %
1	2
C_2H_6	0,44
C_3H_8	91,87
и- C_4H_{10}	3,19
н- C_4H_{10}	4,46
и- C_4H_8	0,02

и-С ₅ H ₁₂	002
н- С ₅ H ₁₂	0,00
С ₆ H ₁₄	0,00
Сумма	100,00

Таблица 6 – Основные физико-химические свойства полученного УВП

Наименование показателей	Нормативное значение			
	ТУ 39-892-93	ТУ РБ 400051902.001-2004		ВП
		Марка А	Марка Б	
Избыточное давление насыщенных паров при 20°С	0,33 – 0,40	0,30 – 0,40	0,45 – 0,70	,67
Массовая доля компонентов, %				
Этана, не более	0,5	1,5		,044
Сумма пропана, бутана, изобутана, не менее	99,0	98,0		9,52
Пентанов, не более	0,5	0,5		,02
Непредельных углеводородов, не более	0,02	0,02		,02
Массовая доля сернистых соединений, % не более	0,0005			ТС
Массовая доля воды, % не более	0,01			ТС

Технологическая схема производства УВП, смоделированная в программе Aspen Hysys, представлена на рисунке 2.

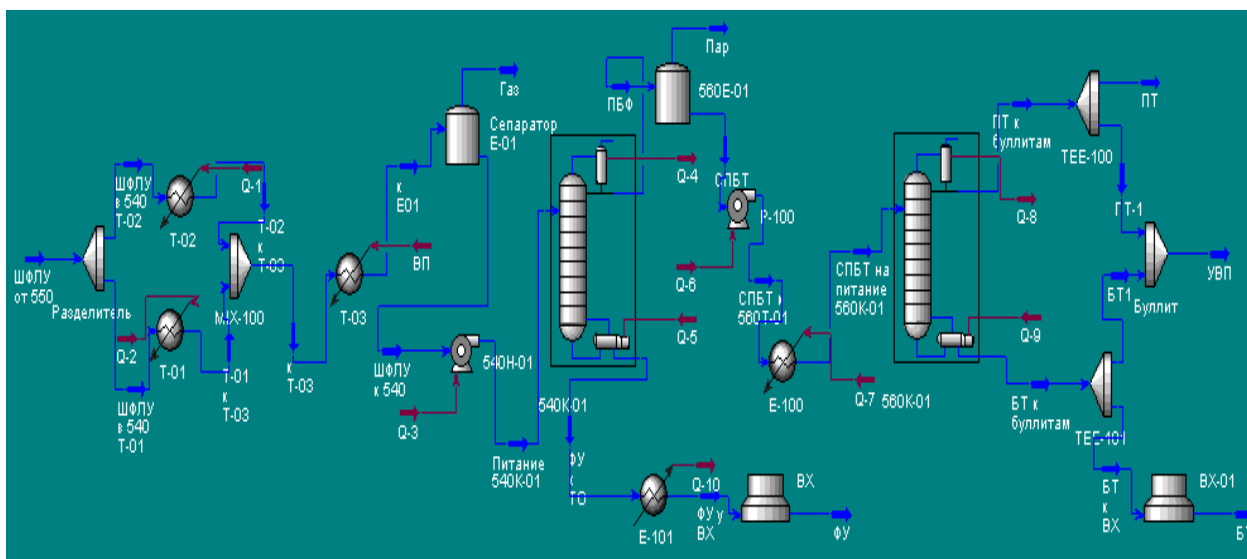


Рисунок 2 – Принципиальная технологическая схема производства УВП, смоделированная в программе Aspen Hysys

В таблице 7 представлен материальный баланс установки до и после оптимизации технологического режима.

Таблица 7 – Материальный баланс установки

Наименование	Количество		Наименование	Количество	
	т/год	масс		т/год	масс
1	2		4	5	
Выработано продукции:			Выработано продукции:		
ПБТ	566 005,2	8	ПБТ	-	
УВП	-		УВП	323 988,0	9
БТ	141 705,0	7	БТ	348 312,2	2
ПГФ	128 810,0	5	ПГФ	164 220,0	0
Итого:	836 520,2	00	Итого:	836 520,2	00

Список литературы

1. *Технологический регламент ТР 3-05-2016 на эксплуатацию установки № 26 очистки широкой фракции легких углеводородов от сернистых соединений и получения сжиженных газов II очереди Оренбургского гелиевого завода»*
2. *Вместо фреонов. Журнал Нефть и капитал. Издательская группа Индустрия. №8/2007.*
3. *Исламкин В.Г., Донсков К.В., Цоллер Т.М. Теоретические и практические основы создания производства пропеллента на гелиевом заводе ООО «Оренбурггазпром»// Журнал Нефтепромысловое дело. Издательство Всероссийский научно-исследовательский институт организации, управления и экономики нефтегазовой промышленности. – М.: №12/2007.*
4. *Молчанов С.А., Самакаева Т.О. Создание на базе ООО «Газпром добыча Оренбург» производства углеводородных пропеллентов как экологически безопасных заменителей фреоновых пропеллентов. // Журнал Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. Издательство Всероссийский научно-исследовательский институт организации, управления и экономики нефтегазовой промышленности. – М.: №9/2012.*
5. *Молчанов С.А., Столыпин В.И. Производство углеводородных пропеллентов на базе ООО «Оренбурггазпром»// Журнал Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. Издательство Всероссийский научно-исследовательский институт организации, управления и экономики нефтегазовой промышленности. – М.: №7/2007.*
6. *Молчанов С.А., Самакаева Т.О. Комплексная подготовка и переработка многокомпонентных природных газов на газохимических комплексах. – М.: ООО «Издательский дом Недра», 2013. – 517 с.: ил.*
7. *Патент (Россия). №2115684. Способ получения углеводородных пропеллентов. Аджиев А.Ю.; Килинник А.В.; Корсаков Н.И.; Морева Н.П.; Ясьян Ю.П.; Глехурай Г.Н. 1998.*
8. *ТУ 39-892-93 «Пропеллент углеводородный для аэрозольных упаковок. Технические условия»*
9. *ТУ РБ 400051902.001-2004 «Пропеллент углеводородный для аэрозольных упаковок. Технические условия РБ»*
10. *ГОСТ 20448-90 «Газы углеводородные сжиженные топливные для коммунально-бытового потребления. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, с Поправкой)»*
11. *ГОСТ Р 52087-2003 «Газы углеводородные сжиженные топливные. Технические условия»*