

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 66.074+663.541.12

САДЫКОВА САБИНА ИЛЬДАРОВНА

**«ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ
КОМПОЗИЦИОННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ НА МУБАРЕКСКОМ
ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ»**

ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА
на соискание академической степени магистра

5A321302-Химическая технология нефти и газа и их переработка

Научный руководитель,
доц. Тиллашайхов М.С.

ТАШКЕНТ-2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР Интенсификация очистки газов композиционными абсорбентами на Мубарекском газоперерабатывающем заводе.....	8
1. Теоретические основы сорбции газов в абсорбентах	12
2. Технологии абсорбционной очистки природного газа.....	19
2.1 Абсорбционная очистка газа хемосорбционными процессами.....	21
I.3. Способы интенсификации процессов очистки газов.....	25
I.3.1 Окислительные способы очистки газа от сероводорода.....	28
I.3.2 Интенсивность очистки газа от органических соединений серы.....	31
I.3.3 Интенсивные методы очистки природных газов от меркаптанов.....	33
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ I.....	36
ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
1. Процесс очистки природного газа от кислых компонентов абсорбентами.....	37
1.1 Мало- и высокосернистые природные газы и их физико-химического свойства.	39
2. Методы анализа газа и абсорбентов.....	42
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ II.....	50
ГЛАВА III. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ АГРЕССИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ С КОМПОЗИЦИОННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ	51
1. Подбор состава и свойств абсорбентов.....	51
2. Выбор интенсивной технологии очистки природного газа и его описание.....	58
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ III.....	66
ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКИ ТЕХНИКО -ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПО ПРОЦЕССУ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА С КОМПОЗИЦИОННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ.....	67
ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ III.....	73
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	74
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	75
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	79

ВВЕДЕНИЕ

Республика Узбекистан располагает огромными запасами углеводородного сырья. Объем добываемого природного газа превышает 60 млрд.м³/год.

Из-за глобального экономического кризиса ослабевают техногенно - производственные связи мирового сообщества. В нефтегазодобыче и их переработке требуется импортозамещение ряда реагентов и препаратов (абсорбенты, адсорбенты, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы и др.). Для локализации импортозамещения и модернизации технологий необходимо активно претворять в жизнь антикризисные меры, предусмотренные в книге Президента Республики Узбекистан И.А.Каримова «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана»[1]

Экономика Узбекистана развивается высокими темпами. В республике уделяется большое внимание реформированию производства и экономику в целом.

18 января состоялось заседание Кабинета Министров Республики Узбекистан, посвященное итогам социально-экономического развития республики в 2013 году и важнейшим приоритетам экономической программы на 2014 год.

На заседании с докладом выступил Президент Республики Узбекистан Ислам Каримов.

В выступлении главы государства было отмечено, что в результате последовательной реализации общепризнанной в мире собственной «узбекской модели» развития и приоритетных направлений принятой Концепции дальнейшего углубления демократических реформ и формирования гражданского общества в стране, несмотря на продолжающиеся кризисные явления в мировой экономике, обеспечены

устойчивость высоких темпов роста и макроэкономическая сбалансированность экономики страны.

В своем выступлении Ислам Каримов подчеркнул, что, несмотря на замедление темпов роста мировой экономики, в Узбекистане обеспечены динамика роста и макроэкономическая стабильность. Прирост ВВП Узбекистана в 2013 году составил 8 процентов, объемы производства промышленности 8,8 процентов, сельского хозяйства 6,8 процентов, бюджет исполнен с профицитом, а внешнеторговое сальдо составило 1,3 млрд. долларов.

Доля промышленности в ВВП превысила 24 процента. Машиностроение и переработка металлов выросла на 121 процент, сфера стройматериалов на 113 процентов. В 2013 году 26 тыс. субъектов предпринимательства начали деятельность, а всего их число достигло 190 тыс.

Экспорт, несмотря на целый ряд факторов неустойчивости на мировых рынках, также увеличился на 10,9 процентов, 18 процентов экспорта отправили за рубеж предприниматели [2].

Актуальность работы. В настоящее время на газоперерабатывающих заводах (ГПЗ) Республики: УДП «Шуртаннефтегаз», Мубарекском УДГПЗ, а также Шуртанском ГХК в процессе очистки природного газа используют диэтанолмин (ДЭА) и метилдиэтанолмин (МДЭА), суммарная потребность, в которых достигает 2500 т/год, и они закупаются из-за рубежа по 1250 долларов США за тонну. При этом сорбционная ёмкость указанных абсорбентов не превышает 0,4 моль/моль.

Ужесточение требований к качеству очищенного газа, снижение затрат на валюту и улучшение технико-экономических показателей процесса очистки природного газа требуют скорейшего решения вопросов повышения производительности и снижения потерь абсорбента.

В известных технологиях очистки природного газа на наших газоперерабатывающих предприятиях, в частности Мубарекском УДГПЗ,

УДП «Шуртаннефтегаз» и Шуртанском ГХК в основном хемосорбция кислых газов производится при соответствующих их концентрациях водных растворов (20-30% масс.) ДЭА или МДЭА. Абсорбционная емкость этих растворов не более 0,4 моль/моль, они часто вспениваются, за счет чего происходит унос активного компонента и потери, их водный раствор при многократном цикле абсорбции и десорбции газов теряет физико-химические свойства (удельный вес, концентрация этаноламинов, вязкость и др.) с утратой эксплуатационных свойств (эффективное поглощение сероводорода, углекислоты и др.)

В связи с этим работы, связанные с разработкой и внедрением новых, более эффективных абсорбентов, характеризующихся высокими эксплуатационными показателями связанными с повышенной сорбционной емкостью и стабильными свойствами являются весьма актуальными.

В связи с этим становятся актуальными исследования, направленные на синтез новых или выбор эффективного состава сорбентов для удаления агрессивных компонентов природного газа, разработку технологии очистки газа с их применением, что имеет большое научно-практическое значение.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования является природный газ, разработанный композиционный абсорбент для его очистки, а также полимол, этиленгликоль, активатор раствора ДЭА и др.

Предмет исследования - абсорбционный процесс очистки природного газа, процесс получения активатора на основе местного сырья, процесс оптимизации состава композиционного абсорбента, процессы создания технологии получения активатора, а также технологии очистки природного газа.

Целью диссертационной работы является создание на основе ДЭА и его активаторов (полимол+этиленгликоль (ПиЭГ)) композиционного абсорбента очистки природного газа с улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками и увеличенным сроком службы.

Основные задачи и гипотезы. Обоснование и выбор эффективного активатора абсорбционного раствора и разработка технологии его получения на основе местного сырья. Оптимизация и создание состава композиционного абсорбента на базе ДЭА и активатора абсорбционного раствора. Изучение коллоидно-химических свойств композиционного абсорбента. Разработка технологии очистки природного газа от агрессивных включений раствором композиционного абсорбента.

Краткий литературный обзор. В литературном обзоре изучены мировые и отечественные разработки и литературы. В литературном обзоре показана технология очистки природного газа путём абсорбции, изучены свойства кислых компонентов, химизм сорбции, теоретические основы сорбции газов в абсорбентах, хемосорбционные процессы, абсорбционные процессы, способы интенсификации процессов очистки газов.

Методы использованные в исследовании, основаны на анализе и обобщении имеющихся теоретических, экспериментальных и промышленных данных по рассматриваемой проблеме и на результатах собственных аналитических, лабораторных, стендовых и промышленных исследований с использованием современных лабораторных приборов и установок, математических методов расчета, химических законов и др.

В экспериментах использованы современные физико-химические, химические, статистические и технологические методы исследования.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

Впервые для очистки природного газа, предложен новый более эффективный композиционный раствор, содержащий 20% ДЭА и 10% активатор (ПиЭГ) и показано, что использование полимола и этиленгликоля в смеси с ДЭА приводит к повышению абсорбционной емкости (от 0,4 моль/моль до 0,55 моль/моль) абсорбента, и позволяет повысить селективность до 98 % по отношению к кислым компонентам природного газа, а также удлиняет срок службы рабочего раствора.

Показано, что при активации ДЭА полимол и этиленгликолем; происходит депротонизация гидроксильных групп ДЭА за счет перехода их протонов к атомам азота ПиЭГ и это приводит к усилению основных свойств аминогруппы.

Вновь разработанной технологией процесса очистки природного газа от агрессивных компонентов с применением нового состава композиционного абсорбента достигнуты существенные положительные эффекты, связанные со снижением вязкости и пенообразованием в растворе и увеличением абсорбционной емкости рабочего раствора.

Выявлено, что при замене ДЭА на композиционный абсорбент (ДЭА+А) в процессе очистки природного газа увеличивается его селективность по сероводороду в 1,15 раза, срок службы - на 1,25 раза, уменьшается потеря абсорбента в 1,5 раза, пенообразование в 2 раза.

Практическая значимость. Результаты проведенных исследований и разработки на их основе использовались при создании технологии получения активатора и опытно-промышленного испытания композиционных абсорбентов на установке аминовой очистки природных газов.

Основные защищаемые положения диссертации.

- исследования по созданию нового композиционного абсорбента на базе ДЭА и ПиЭГ;
- технология получения композиционного абсорбента и результаты ее опытно - промышленного испытания;
- разработка технологии очистки природного газа от сероводорода и углекислоты с применением композиционного абсорбента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, IV глав, заключения (основные выводы) и списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 78 страницах компьютерного текста, включает 12 таблиц и 7 рисунков. Список использованной литературы состоит из 56 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ НА МУБАРЕКСКОМ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ.

В настоящее время использование природного газа, являющегося экологически чистым видом добываемого топлива и химического сырья, покрывает 25 % мировой потребности в нем, а в XXI веке эта доля будет возрастать[3]. Годовой объем добычи газов в Узбекистане настоящее время стабилизировался на уровне 60 млрд.м³, в том числе сероводород содержащих газов - около 50 млрд.м³ [4]. Помимо токсичного и коррозионно - агрессивного H₂S, эти газы содержат CO₂, тиолы, COS, CS₂ и алкилсульфиды, которые должны быть извлечены на начальной стадии переработки газа[5,6].

Газообразные соединения серы – токсичны, усложняют добычу, транспортировку и переработку газа. То же касается диоксида углерода, который входит в состав большинства сероводородсодержащих природных газов. Ниже приводятся свойства кислых компонентов природных газов и серосодержащих соединений, обобщённых по данным [7].

Сероводород – бесцветный газ с запахом тухлого яйца, при температуре -60,4⁰С H₂S превращается в бесцветную жидкость, кристаллизующуюся при -85,6⁰С. Токсичность H₂S проявляется в его раздражающем действии на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. Вызывает коррозию металлов, с наличием влаги в газе коррозия резко усиливается.

Сероуглерод – легко летучая бесцветная жидкость. При повышенной температуре с водородом образует сероводород. Ядовит, легко проникает в кровь через дыхательные пути, в кожу, острые отравления развиваются при концентрациях CS₂ в воздухе 1 мг/л. Применяется в качестве растворителя полимеров и экстрагентом в производстве вискозы.

Серооксид углерода (COS) карбонилсульфид – легко воспламеняющийся газ, без цвета и запаха. Хорошо растворяется в сероуглероде, толуоле и этиловом спирте, а также в воде с последующим разложением на CO_2 и H_2S . Сильно ядовитый газ.

Диоксид углерода (углекислый газ) – бесцветный газ, имеющий слегка кисловатый запах и вкус. Растворимость CO_2 в воде составляет 0,335 и 0,169 % (масс.) при температурах 0 и 20⁰С соответственно. При этом, частично взаимодействуя с водой, образует угольную кислоту. Из выше приведенных кислых компонентов природного газа, CO_2 коррозионно-активен, при взаимодействии с металлом оборудования и труб он образует карбонат железа, что связано с углекислотной коррозией.

Выше переведенные агрессивные компоненты природного газа требуют очистки различными методами [8,9]:

- хемосорбционные, основанные на химическом взаимодействии примесей с жидким абсорбентом;
- физическую абсорбцию, при которой примеси избирательно поглощаются органическим растворителем;
- комбинированные, использующие одновременно химические и физические абсорбенты;
- окислительные, основанные на необратимых превращениях примесей в элементную серу и другие вещества;
- адсорбционные, в которых примеси избирательно поглощаются на поверхности твердых веществ – активированного угля, алюмосиликатах (силикагелей), цеолитах и т.д.

Выбор метода очистки природного газа зависит от многих факторов: состава и параметров сырьевого газа; необходимой степени его очистки; вида и количества имеющихся энергоресурсов; требований охраны окружающей среды и т.д. [10]

Анализ мировой практики очистки природного газа показал, что при больших его потоках наиболее эффективный, абсорбционный метод с

использованием поглотителей. Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа или для глубокой очистки газа, используемых в аналитических целях [11].

К промышленным абсорбентам предъявляются следующие требования: высокая поглотительная способность, малая упругость пара (испаряемость), термохимическая стабильность в условиях эксплуатации, низкие вязкость, теплопроводность и токсичность, производственная доступность, селективность в поглощении тех или иных примесей.

В качестве хемсорбентов используются алканол амины (аминоспирты), содержащие одновременно гидроксильные и аминогруппы [12].

Основные достоинства очистки газа алканол аминами, осуществляемой, как правило, по циркуляционной (абсорбционно-десорбционной) технологии [13], заключаются в высокой степени извлечения H_2S и CO_2 , независимо от их парциального давления в сырье, и в незначительном поглощении углеводородов (при этом повышается качество получаемой из H_2S элементной серы [14]). В отечественной газовой промышленности абсорбционная очистка с применением водного раствора ДЭА осуществлена на крупнейших газоперерабатывающих заводах; УДП «Шуртаннефтегаз», Мубарекский ГПЗ и Шуртанский ГХК технологии которых были заимствованы из действующих заводов России [15,16]. Опыт эксплуатации этих установок сероочистки показал, что энергетические затраты могут составлять до 30% себестоимости очищенного газа.

В связи с энергосберегающей направленностью развития мировой и отечественной технологии проводится большое число исследований по совершенствованию абсорбционной очистки газа алканол аминами.

Используемые абсорбенты, в основном, должны отвечать следующим требованиям:

- высокая абсорбционная емкость по агрессивным компонентам природного газа;
- селективность по кислым компонентам;
- низкое давление насыщенных паров, чтобы обеспечить их минимальные потери с очищенным газом;
- низкая взаиморастворимость с углеводородами;
- высокая пропускная способность (реакционноспособность) по очищаемому газу;
- удовлетворительная степень очистки (не более 20 мг/м³ газа);
- отсутствие коррозионной активности по металлу;
- нейтральные свойства по отношению к углеводородам и ингибиторам, применяемым при добыче и промышленной обработке газов;
- устойчивость к пенообразованию;

Абсорбенты не всегда в нужной степени соответствуют предъявленным выше требованиям. Добываемые природные газы различных месторождений существенно отличаются по своим показателям, а применяемые абсорбенты (водные растворы ДЭА и МДЭА) часто не обеспечивают полноту очистки газа от его агрессивных компонентов.

Из алканоламинов для очистки газов от сероводорода и диоксида углерода наиболее широкое применение нашли моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), а также триэтаноламин (ТЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА) [17].

Производство абсорбентов типа этаноламина основано на реакции окиси этилена с аммиаком в щелочной среде. В зависимости от глубины реакции в процессах этерификации аммиака получают моно-, ди- и метилдиэтаноламины [18]. Из них получают абсорбционные растворы:

- моноэтаноламин : вода = 25-35 % : 65-75 %;
- диэтаноламин : вода = 30-40 % : 60-70 %;
- метилдиэтаноламин : вода = 40% : 60 %.

С увеличением молекулярной массы этаноламинов (гидроксильных в этиленовых группах) их растворимость увеличивается, а в то же время основность снижается при одновременном росте избирательности по сернистым и углеводородным соединениям [19].

1. Теоретические основы сорбции газов в абсорбентах

Способность алканоламинов к химическому взаимодействию с веществами кислотной природы (H_2S , CO_2 , COS и др.) определяется наличием аминогруппы, проявляющей основные свойства. Из химических формул алканоламинов, приведенных в таблице 1. видно, что их атомы азота замещены одной или тремя оксиалкильными (этилол) группами с концевыми гидроксилами (НО - группами), которые придают молекулам растворимость в воде и пониженную испаряемость их водных растворов [20,21].

Таблица 1.

Физико-химические свойства алканоламинов и их водных растворов – абсорбентов

Показатели свойств	Алканоламины						
	Первичные		Вторичные		Третичные		
	МЭА	ДГА	ДЭА	ДИПА	ТЭА	МДЭА	
Молекулярная масса	61	105	105	133	149	119	
$\lg K$ ионизации (pK_b)	4,71	4,58	5,22	5,47	6,35	6,17	
Теплота реакции, кДж/моль,	с H_2S	51,51	53,39	39,99	41,52	31,70	35,69
		с CO_2	84,46	86,96	66,50	71,65	64,47
Т кип., °С, при $P=0,1$ МПа	172	221	268	252	360	250	
ρ_{20} , г/см ³	1,015	1,085	1,094	1,006	1,126	1,038	
Т замерзания, °С	-10,5	-9,5	-27,5	-42	-21,2	-21	
Т замерзания раствора, °С (масс.доля)	-17 (15%)	-	-16 (30%)	-18 (40%)	-13 (30%)	-	
Давление паров 25%-ого водного раствора. Па, при $t=30^\circ C$	4,0		0,40		0,40		
	13,3	-	1,33	-	1,33	-	
	168		20,0		17,3		
Удельный теплоемкость при $30^\circ C$, кДж/кг ⁰ С	2,72	3,4 (60% р-р, t	2,47	2,89	2,26	2,32	

		80°C)				
--	--	-------	--	--	--	--

Первичные алканолламины (табл.2.) имеют более высокую основность ($pK_b=4,58-4,71$), чем вторичные ($pK_b=5,22-5,47$) и третичные ($pK_b=6,17-6,35$).

Таблица .2.

Показатели	Малосернистый газ H ₂ S 0,1%, CO ₂ 4%		Высокосернистый газ H ₂ S 4,6%, CO ₂ 4,6%		Сернистый газ H ₂ S 1,8%, CO ₂ 0,5%	
	ДЭА	МДЭА	ДЭА	МДЭА	ДЭА	МДЭА+ДЭА
Производительность по газу, <i>тыс.м³</i>	250	320	187	250	300	300
Срок циркуляции раствора, <i>м³/ч</i>	450	265	355	340	-	-
Удельное орошение, <i>л/м³</i>	1,6-1,8	0,6-0,8	1,9-2,2	1,25-1,35	1-1,2	0,6-0,8
Массовая доля амина, %	20-25	35-40	25-28	33-39	25-28	40-45
Проскок CO ₂ (после), %	0,5-1	50-70	0,5-1	30,35	-	-
Расход пара на десорбцию <i>кг, %</i>	100	50-60	100	80	100	80-85

Примечание: содержание в очищенном газе- H₂S 13 мг/ м³, CO₂ <0,02 % об.

С ростом числа оксиалкильных заместителей и соответственно, молекулярной массы повышается температура кипения алканолламинов (см.табл.1.1.2.). Однако, большинство из них начинает разлагаться при более низкой температуре и атмосферном давлении. Энергия взаимодействия алканолламинов с H₂S и CO₂, судя по величине выделяющейся в этих реакциях теплоты. Теплота реакции ЭА с CO₂ несколько больше, чем с H₂S.

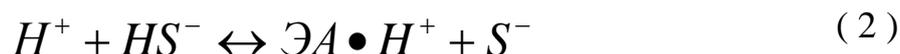
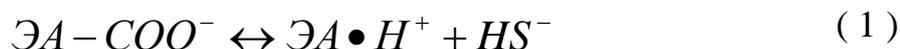
Алканолламин, и в том числе этаноламин (ЭА), представляют собой вязкие гигроскопические жидкости с плотностью, несколько большей плотности воды, полностью растворимые в ней и в низкомолекулярных спиртах; они нерастворимы в углеводородах и других неполярных растворителях. Водные растворы алканолламинов обладают, как правило, меньшей вязкостью и застывают при более низкой температуре (табл. 2.) [22]. В этих растворах молекулы алканолламинов концентрируются на

границе раздела фаз (с воздухом или другим газом), снижая поверхностное натяжение между ними, особенно, с повышением температуры, как например, для ДЭА и МДЭА, до 28-63 мН/м. Солеобразование алканоламинов увеличивает полярность их молекул [23] и, соответственно, поверхностную активность. Следует отметить, что с уменьшением удельной теплоемкости раствора абсорбента снижаются затраты теплоты на его нагревание и охлаждение [24].

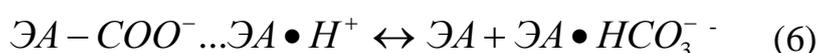
Водные растворы ЭА достаточно стабильны при нагревании. Например, при нагревании до 200 °С 20%-ого раствора МДА в течение 120 ч и 58%-ого раствора (70 ч) их концентрация остается постоянной. Растворы МДЭА также относятся к термостабильным жидкостям. ДЭА и ТЭА считаются менее устойчивыми: ДЭА при $t > 180^{\circ}\text{C}$, ТЭА при $t > 170^{\circ}\text{C}$ способны давать смолообразные продукты поликонденсации[25].

Устойчивые к умеренному нагреванию аминоспирты способны окисляться под действием кислорода. В первую очередь окисляются концевые ОН-группы ЭА в карбоксильные (-COOH), затем в образовавшихся молекулах аминокислот разрывается связь С-N с получением оксиуксусной (гликолевой) кислоты, а из нее – щавелевой и т.д. [26].

Согласно общепринятой теории электролитической диссоциации [27] названные вещества в водном растворе вступают в следующие обратимые реакции(1-5):



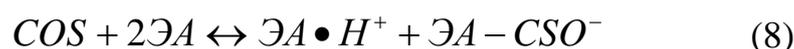
Скорость и вероятность протекания этих реакций неодинакова. Так, H_2S обладает достаточной кислотностью ($pK_a = 7,06$) для быстрого и полного взаимодействия с ЭА по реакции (1), а реакция (2) практически не идет из-за очень низкой кислотности аниона HS^- ($pK_a = 12,44$). Относительно медленно протекает реакция (3), поскольку скорость растворения CO_2 в H_2O с получением угольной кислоты, затем взаимодействующей с ЭА, ограничена. Поэтому достаточно большая скорость поглощения CO_2 наблюдаемая на практике, обусловлена быстрой реакцией (5) образования аминовых солей карбаминовой кислоты (карбаматов). В слабощелочной среде карбаматы медленно разлагаются по реакции (6):



По аналогии с CO_2 протекает реакция (7) между кислотным COS и H_2O :



и между COS и ЭА (8) с образованием соответствующего тиокарбамата:



Который в водной среде в значительной степени гидролизует до H_2S и CO_2 [28].

Слабодиссоциирующие CH_3^- , $C_2H_5^-$ и $C_3H_7^-$ SH недиссоциирующие CS_2 , моно- и ди - (C_1 - C_2) сульфиды, а также тиофены способны, в принципе, давать водорастворимые солеобразные комплексы с ЭА, но из этих соединений они легко вытесняются присутствующими в растворе более кислотными H_2S и CO_2 [29].

Химическое строение и основность аминспиртов заметно влияют на скорость их реакций с кислыми газами. Например, самые основные МЭА и ДГА наиболее быстро и энергично взаимодействуют с H_2S , скорость и

тепловой эффект той же реакции снижаются для менее основных ДЭА и ДИПА, они еще ниже для самых слабых оснований среди ЭА - МДЭА и ТЭА (табл.1.1.2). В реакциях с CO_2 более значимым фактором является невозможность образования для МДЭА и ТЭА (из-за отсутствия атома Н при N) производных карбаминовой кислоты, что ограничивает связывание CO_2 только медленными реакциями (3,4). Снижение скорости взаимодействия ($\text{г, м}^3/\text{кмоль}\cdot\text{с}$) третичных ЭА с CO_2 количественно выражается выведенными [30,31] кинетическими уравнения (9-11)

$$\lg r_{\text{МЭА}} = 11,070 - 2140 / (t + 273) \quad (9)$$

$$\lg r_{\text{ДЭА}} = 10,046 - 2050 / (t + 273) \quad (10)$$

$$\lg r_{\text{МДЭА}} = 8,932 - 2426 / (t + 273) \quad (11)$$

Меньшая скорость взаимодействия CO_2 и МДЭА (ТЭА) в сравнении с МЭА и ДЭА позволяет повысить селективность извлечения H_2S из природного газа. Необходимо учитывать, что скорость химических реакций между ЭА и кислотными компонентами газов также постепенно снижается при уменьшении рН среды (рис.6), т.е. с ростом насыщения ими абсорбента и исчерпанием непрореагировавшего ЭА [32,33].

В процессе насыщения водного раствора ЭА кислотными компонентами газа снижается не только скорость химического взаимодействия, но и парциальное давление этих компонентов в газовой фазе, повышаются их концентрация в жидкой фазе (абсорбенте), в том числе за счет физической растворимости и температуры, что усложняет количественное описание процесса в целом [34].

Для различных ЭА при одинаковой их массовой концентрации раствор абсорбента содержит чем больше молей ЭА, тем ниже его молекулярная масса; т.е. преимущество по абсорбционной емкости имеют низкомолекулярные ЭА, в частности, МЭА и др. [35,36].

При одинаковой мольной концентрации растворы МЭА позволяют достичь в системе наименьшего парциального давления H_2S и CO_2 (или максимальной степени их извлечения), растворы ДЭА и ДИПА менее

активны; ДГА поглощает H_2S и CO_2 почти одинаково с ДЭА. Но растворимость CO_2 в ДГА становится меньше, чем в ДЭА, при $\alpha > 0,52$ моль/моль ЭА. [37].

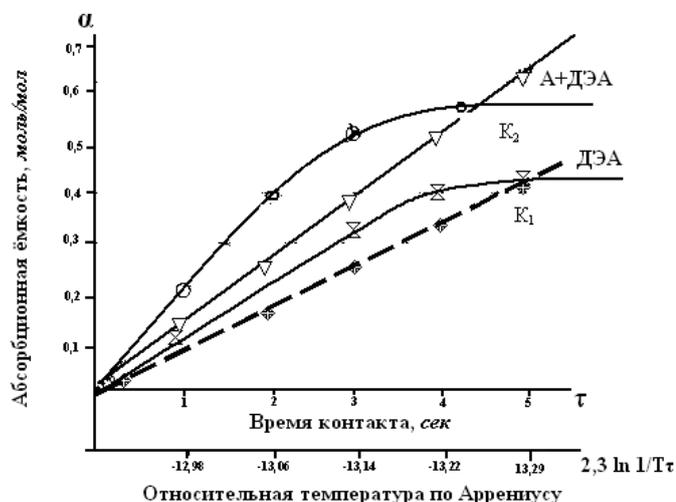


Рис.1. Зависимость абсорбционной емкости сорбента по времени контакта кислых газов с сорбентом и от температурного фактора сорбции.

∇ -кривая Аррениуса для композиционного сорбента (А+ДЭА), \diamond -кривая Аррениуса для известных сорбентов (ДЭА), \circ -абсорбционная емкость композиционного сорбента (А+ДЭА), \times -абсорбционная емкость известных сорбентов (ДЭА)

Для обобщения кинетических характеристик установили порядок реакции нейтрализации кислых газов с этаноламинами по уравнению Аррениуса (рис.1.).

Кинетика реакции сольватирования (солеобразования) ДЭА с сероводородом по расчетам при относительной температуре по Аррениусу является реакцией первого порядка. В процессе активации ДЭА с ГМТА проявляется аprotонизация гидроксильных групп атомами азота, за счет чего усиливаются основные свойства аминогрупп.

В случае введения активирующей добавки в раствор ДЭА реакция сольватации протекает по второму порядку. При этом кинетическое уравнение описывается следующим образом [24]:

$$Y = KX^2(A+b),$$

где А- устанавливается по мере силы основности амина. Как известно, рН растворов может быть от 7 до 14.

Функция основности для рассматриваемого композиционного раствора имеющего рН=9,9 равна -0,889

$$A=[OH]^{-} = -\lg pH$$

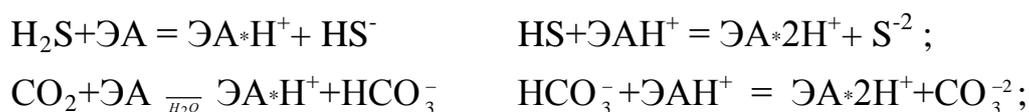
b - характеризует активацию рабочего раствора. Это относительная величина может быть оценена как отношение абсорбционных емкостей (V)

рабочих растворов:

$$b = \frac{[a_a]}{[a]_{раб}} = \frac{V_a}{V}$$

где V -абсорбционная ёмкость 40% раствора ДЭА, V_a - абсорбционная ёмкость 25% активированного (композиционного) раствора ДЭА+ГМТА. V и V_a определены экспериментально на опытной установки УДП «Шуртаннефтегаз». Полученные результаты соответствуют 0,45 моль/моль (V) и 0,55 моль/моль(V_a). Значение величины b после постановки экспериментально определенных значений абсорбционной емкостей равно 1,24.

Хемосорбция кислых газов этаноламинами описывается по сумме образующихся их сольватов по стадиям протекания реакции:



Константы скоростей хемосорбции можно выразить уравнениями:

$$K_{H_2S} = \frac{[ЭА \cdot 2H][S^{-2}]}{[H_2S][ЭА]} \quad K_{H_2CO_3} = \frac{[ЭА \cdot 2H][CO_3^{-2}]}{[H_2CO_3][ЭА]}$$

Константа скоростей хемосорбции определены на той же экспериментальной установке и равны $K_{H_2S} = 2,32 \cdot 10^{-3}$ $K_{H_2CO_3} = 1,91 \cdot 10^{-2}$.

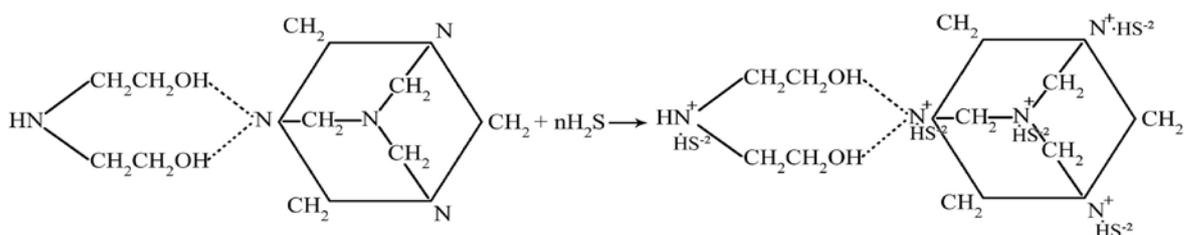
На основе полученных значений константы скоростей хемосорбции определены суммарная константа $K_{\Sigma} = K_{H_2S} + K_{H_2CO_3}$.

Таким образом, суммарная константа скорости по оптимальному условию реакции хемосорбции кислых газов этаноламинами может рассчитана по формуле $K_{\Sigma} = 2,2 \cdot 10^{-3}$. K_A скорости по активированному композиционному раствору будет соответственно равна $K_A = 1,78 \cdot 10^{-3}$;

Хемосорбция кислых газов с композицией этаноламинов является многостадийным и многофакторным процессом. Механизм всех стадий

композиций этаноламинов можно проиллюстрировать только для случая хемосорбции сероводорода абсорбентом (ДЭА+ГМТА).

Следовательно, можно описать механизм активации ДЭА ($n=1$) и степень влияния на солеобразование активационного комплекса с молекулами сероводорода ($n=2$).



Из-за высокой растворяющей способности ГМТА усиливается диссоциация его комплексной соли с ДЭА, что способствует лучшим сорбционным характеристикам композиционного абсорбента, число координации по H_2S увеличивается с 1 до 5, что также наблюдается и для случая сорбции углекислоты[38].

2. Технологии абсорбционной очистки природного газа.

Природный газ после очистки должен содержать минимальное количество кислых компонентов. Углекислый газ и сернистые соединения вызывают коррозию труб и оборудования. Сернистые соединения и их продукты сгорания отравляют окружающую среду [39].

Для очистки газа от кислых компонентов применяют жидкостные процессы и процессы адсорбционной очистки.

Жидкостные процессы в свою очередь условно разделены на четыре группы.

а. Хемосорбционные процессы

К этой группе относятся процессы, основанные преимущественно на химическом воздействии кислых компонентов с абсорбентами, наиболее

основными из которых являются амины: МЭА, ДЭА, ТЭА, МДЭА, диизопропаноламин, дигликольамин [6]. К этой группе можно отнести также процессы щелочной очистки и очистки газа аминокислотами.

б. Абсорбционные процессы

Это те процессы, в которых извлечение кислых компонентов происходит благодаря избирательной абсорбции поглотителей. В этих процессах в качестве абсорбента могут применяться N-метилперридон, пропиленкарбонат, трибетилфосфат, ацетон, метанол и др [40].

Эти процессы эффективны для газов, содержащих больше кислых компонентов, так как поглотительная способность абсорбентов практически прямо пропорциональна парциальному давлению кислых компонентов.

в. Комбинированные процессы

К этой группе относятся процессы, использующие смешанные одновременно химические и физические поглотители. Из этих процессов наиболее широко распространен «Сульфинол» – процесс, где в качестве поглотителя используют сульфинол, двуокись тетрагидротиофена в сочетании с каким-либо химическим поглотителем. В качестве химических поглотителей применяют амины, в первую очередь диизопропаноламин (ДИПА).

Во всех способах поглотители кислых компонентов должны обладать селективностью, химической и термической стабильностью, низкой упругостью паров, небольшой коррозионной активностью, высокой поглотительной способностью и химической инертностью к углеводородам.

Кроме того, они должны быть доступными по цене и малотоксичными.

г. Окислительные процессы

Эти процессы основаны на необратимом превращении сероводорода в элементарную серу. Примером таких процессов могут быть процессы «Джемарко-Ветрокок» и «Стретфорд».

В первом процессе в качестве поглотителя используют горячие растворы мышьяковых солей щелочного металла. Во время процесса поглощения H_2S окисляется до элементарной серы. В отношении CO_2 этот процесс является обычным циклическим сорбционным процессом. Основным недостатком процесса является высокая токсичность применяемого поглотителя.

В «Стретфорд» - процессе в качестве поглотителя применяют водные растворы натриевых солей двух форм антрахинондисульфокислот.

2.1 Абсорбционная очистка газа хемосорбционными процессами

Из хемосорбционных процессов для очистки природного газа от кислых компонентов используют только аминовые процессы.

В мировой практике первым из аминовых соединений промышленное применение для очистки газов нашел ТЭА и из-за низкой поглотительной способности был вытеснен моно- и диэтаноламин.

Очистка газа на МГПЗ.

На заводе очищают два потока природного газа: малосернистого газа месторождений, содержащих (% объем.): H_2S – 0.3- 0.4 и CO_2 – 1.3 – 1.4 и высокосернистого газа Уртабулакского и Денгизкульского месторождений, с содержанием H_2S до 6-ти и CO_2 до 5-ти % [41]. Степень насыщения растворов МЭА кислыми газами составляет 0.5 – 0.6 моль/моль, в том числе за счет поглощения H_2S – 0.20 – 0.25 моль/моль в счет поглощения CO_2 – 0.30 – 0.35 моль/моль. Одна ступень не обеспечивает очистку газа от сероводорода до содержания 20 мг/м³. Доочистка газа на второй ступени позволяет получить газ с содержанием сероводорода не более 20 мг/м³.

Каждая очередь завода включает в себя три установки очистки по очистке газа от кислых компонентов мощностью 5 млрд. м³. каждая. Эти установки состоят из двух идентичных линий с одинаковой производительностью.

Средний состав газа, поступающего на очистку:

Компоненты %	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C _{6+В}	N ₂	CO ₂	H ₂ S
	85.75	3.45	1.32	0.77	0.20	0.04	5.93	0.49	2.05

Кроме сероводорода газ содержит до 500 мг/м³. меркаптанов.

Абсорбер установки очистки снабжен 25 клапанными двухпроходными тарелками. Для поглощения кислых компонентов в абсорбер попадает 25%-ный водный раствор ДЭА, поступающий двумя потоками, с середины абсорбера (на 11-ую тарелку) при температуре 50⁰С и на верхнюю тарелку при температуре 45⁰С. В одном корпусе с абсорбентом смонтирован сепаратор, где происходит выделение капельной жидкости из газа.

При нормальной работе установок расход 25%-ного раствора ДЭА должен поддерживаться 0.738 м³ на один киломоль кислого газа. Очищенный газ поступает на установку осушки при давлении 5,7–5,9 МПа и температуре 45⁰С. Насыщенный раствор ДЭА с низа абсорбера через выветриватель отводят на регенерацию.

Основным аппаратом блока регенерации насыщенного ДЭА является десорбер (D=3000 мм, H=29 м), он оборудован 21 клапанной тарелкой. Насыщенный раствор ДЭА поступает на 19-ую тарелку (считая снизу).

Аминовый раствор из десорбера поступает в испаритель, где нагревается до 130⁰С и направляется в куб десорбера. Количество пара, поступающего в испарители, должно поддерживаться равным 0.14 кг/м³ регенерированного раствора ДЭА, давление пара 0.5 МПа.

По проекту десорбер должен работать при следующем режиме 0.24 МПа, температуре питания 100-108⁰С, температуре низа и верха колонны соответственно не более 130 и 111⁰С.

Регенерированный амин в рекуперативных теплообменниках охлаждается до 84-88⁰С, за тем проходит воздушные холодильники и с температурой не выше 50⁰С поступает в бак хранения амина. От туда через водяные холодильники его подают на орошение на верхнюю тарелку абсорбера.

Кислые газы и водяной пар, выходящие из верхней части десорбера, охлаждаются последовательно в воздушных конденсаторах и водяном холодильнике и с температурой 40-45⁰С поступают в емкость орошения.

Температура регенерированного абсорбента, подаваемого в верх абсорбера, несколько ниже температуры газа на выходе их абсорбера. Это нежелательно, так как в результате контакта газа с более холодной жидкостью возможна конденсация тяжелых углеводородов верхней части абсорбера, что способствует пенообразованию.

Во избежание этого рекомендуется температуру регенерированного раствора ДЭА, подаваемого в абсорбер поддерживать на несколько градусов выше температуры выходящего из абсорбера очищенного газа.

Регенерированный раствор ДЭА обеспечивает получение очищенного газа содержащего сероводород не более 5мг/м³ [42].

Очистка малосернистого газа раствором МЭА

В составе газа, поступающего в Мубарекский ГПЗ, сероводорода содержится до 20 г/100м³.

Для извлечения столь незначительного количества Н₂S из газа на заводе применяют хемосорбционный способ. В качестве поглотителя используют 10%-ный раствор МДЭА. При удельном расходе раствора 0.6 л/м³ остаточное содержание сероводорода и углекислого газа в очищенном газе составляет соответственно 0.003 и 0.1 %масс.

С ростом концентрации раствора МДЭА степень очистки от сероводорода и углекислого газа повышается. При использовании более

концентрированного раствора можно было достичь более глубокой очистки газа от CO_2 .

Для этого оборудования установки должны быть антикоррозийными.

Опыты показали, что на степень очистки газ заметное влияние оказывает остаточное содержание двуокиси в регенерированном растворе МДЭА.

При содержании CO_2 в МДЭА 0.06 моль/моль степень очистки газа от сероводорода достигается около 98 %, а при содержании 0.18 моль/моль эта цифра снижается до 87%.

Определение основных параметров установок очистки газа аминами.

Для уменьшения пенообразования расстояние между тарелками должно быть не меньше 0.6 м.

Температура насыщенного амина при выходе из колонны не должна быть выше 49°C . Эту температуру можно определить из теплового баланса абсорбера.

Значения S при реакции H_2S и МЭА в аналогичных реакциях S равно 1.91 и 3.23 соответственно.

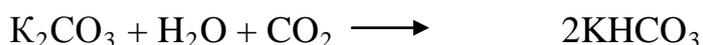
Раствор МДЭА способен поглощать большое количество сероводорода с образованием соли N-этилолдитокарбонильной кислоты. Карбонизация раствора МДЭА вызывает уменьшение коэффициента абсорбции сероуглерода.

Пенообразование аминового раствора вызывают тяжелые углеводородные примеси, заносимые в абсорбер с очищаемым газом (пыль, сульфид, железо, смазочные масла, а так же органические кислоты, тиосульфаты и другие продукты разложения МДЭА.

В качестве антивспенивателей можно применять силиконовые масла и высококипящие спирты, например олеиновый спирт, и т.д. Кроме того, при очистке от агрессивных компонентов нашли применение водные растворы карбоната калия – **поташа** [43].

Преимуществами поташного раствора по сравнению с аминными считаются его большая стабильность в присутствии активных компонентов и избирательность к сероводороду в присутствии двуокси углерода, что дает возможность упростить схему установок по производству элементарной серы.

Взаимодействие поташа:



Эти реакции экзотермичны.

Газ очищают водными растворами поташа при обычных и высоких температурах. Поскольку эффективная регенерация насыщенного раствора происходит под вакуумом и процесс именуется как вакуумпоташный способ.

Процессу с использованием горячего поташа присущ ряд недостатков:

- высокие температуры процесса и щелочная среда усиливают процесс коррозии углеродистой стали;
- при использовании концентрированных растворов поташа возможно образование взвеси кристаллов бикарбоната, вызывающие разрушение рабочих колес насосов и т.д.;
- уменьшение концентрации раствора поташа связано с увеличением расходов энергии [44].

3. Способы интенсификации процессов очистки газов.

При рассмотрении процессов очистки малосернистого газа от H_2S недостаточно обеспечить только уменьшение его концентрации в обрабатываемом газе до требований ОСТ 51.40-79 на природный газ. Решение такой проблемы можно обеспечить при интенсивной очистке газа. Применительно к малосернистым газам необходимо выработать четкие

дополнительные требования, учитывающие химический состав газа, возможность получения товарной продукции из H_2S , защиту окружающей среды от токсичных сернистых соединений и др. [45].

На основе детального анализа существующих способов очистки малосернистых газов от сероводорода разработаны дополнительные требования к технологическим схемам обработки таких газов.

Требования к технологии сводятся к следующему:

1. Технология должна обеспечивать извлечение сероводорода и других агрессивных компонентов из газа. Известно, что в составе малосернистого газа большинства месторождений концентрация CO_2 во много раз выше, чем концентрация H_2S и CO_2 что резко ухудшает все технико-экономические показатели процесса, так как основная доля затрат приходится на очистку газа не от H_2S , а от CO_2 (например, на Мубарекском ГПЗ 60-80% всех энергетических мощностей затрачивается на извлечение из газа двуокиси углерода).

Большинство абсорбционных процессов не обеспечивают очистку от сероводорода в присутствии CO_2 , а адсорбционные способы в современном исполнении позволяют решить эту задачу.

Полностью обеспечивается очистка газов от сероводорода в присутствии CO_2 и с применением окислительных процессов.

2. Исключение выбросов в атмосферу токсичных соединений достигается при проведении процесса окисления H_2S до элементарной серы или других нелетучих соединений. Абсорбционные (аминовые) процессы позволяют удалить из газа H_2S и сконцентрировать его на стадии регенерации сорбента.

3. Промысловое оборудование, используемое для очистки газов от серосодержащих соединений, необходимо защищать от коррозии. Установки сероочистки должны располагаться в начале технологической установки

промышленной обработки газа, что позволит упростить всю технологическую схему по удалению из газа воды и тяжелых углеводородов, так как все оборудование можно изготавливать в обычном не антикоррозионном исполнении. Извлеченные из газа вода и углеводородный конденсат не будут загрязнены сероводородом, а следовательно не потребуются специальной их очистки. Для этого можно использовать абсорбенты и окислители. Абсорбционную очистку размещать в начале технологической схемы промышленной обработки газа нельзя, так как наличие в газе тяжелых углеводородов отрицательно скажется на поглощательной способности цеолитов по сероводороду. Кроме того, углеводородный конденсат, полученный при регенерации адсорбента, будет содержать H_2S и потребует специальной очистки, что усложняет процесс обработки газа [46].

Расположение установок очистки газа от H_2S растворами аминов после промышленной подготовки газа вынуждает проводить его осушку газа два раза. Это объясняется тем, что очищаемый газ, контактируя с водными растворами абсорбента, насыщается парами воды на стадии извлечения H_2S .

При извлечении из газа кислых компонентов происходит изменение (увеличение) точки росы, что требует дополнительной обработки газового потока. Поэтому, как правило, после абсорбционной очистки газа стоят установки НТС, где происходит извлечение влаги и углеводородного конденсата [47].

Таким образом, расположение установок очистки газа от H_2S после установок промышленной обработки газа значительно усложняет и удорожает общую систему подготовки газа к дальнейшему транспортированию. Если же очистку газа провести до извлечения из него воды и тяжелых углеводородов, т.е. в начале технологической схемы промышленной обработки газа то, это исключает все отмеченные недостатки. Осушку и извлечение тяжелых углеводородов проводят один раз, используют оборудование и трубопроводы в антикоррозионном исполнении, требуется только одна система дегазации

углеводородного конденсата, регенерацию ВМР проводят по традиционной схеме.

3.1 Окислительные способы очистки газа от сероводорода

При контакте H_2S с поглотительными растворами окисляется до элементарной серы. При этом происходит восстановление окислителя, который затем на стадии регенерации окисляется обычно кислородом.

В настоящее время разработаны и нашли практическое применение большое число мокрых окислительных процессов с использованием разных типов используемых поглотительных растворов.

К поглотительным окислительным растворам предъявляются определенные требования. Они должны:

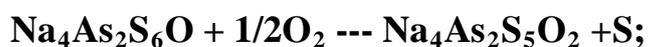
- легко окислять H_2S , а в восстановленной форме – легко окисляться кислородом до полной регенерации;
- обладать высокой емкостью по окисляемому сероводороду;
- термической стойкостью;
- нейтральностью по отношению к углеводородным компонентам;
- быть недефицитными и дешевыми;
- быть простыми в производстве;
- не окрашивать серу;
- не обладать коррозионной активностью;
- быть негорючими и нетоксичными, удобными и безопасными в работе [48].

Процесс «Тайлокс»

Это один из первых жидкостных окислительных методов очистки, разработанный фирмой «Копперс» в конце 20-х годов. Первоначально при процессе «Тайлокс» извлекали 80-90% H_2S , но после усовершенствования процесса степень очистки приблизилась к 99%, а иногда и выше.

Поглотителем служат нейтральные или слабощелочные растворы тиоарсената натрия или алюминия; H_2S превращается при этом в элементарную мелкодисперсную серу. Получаемая сера содержит менее 0.5% мышьяка и пригодна в качестве исходного сырья для химической промышленности [49].

Механизм действия реакций, протекающих на различных стадиях процесса, сложен вследствие возможности существования различных ионов. На стадии очистки и регенерации протекают следующие реакции:



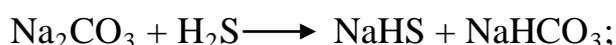
Обе эти реакции быстрые.

Процесс «Текахалс»

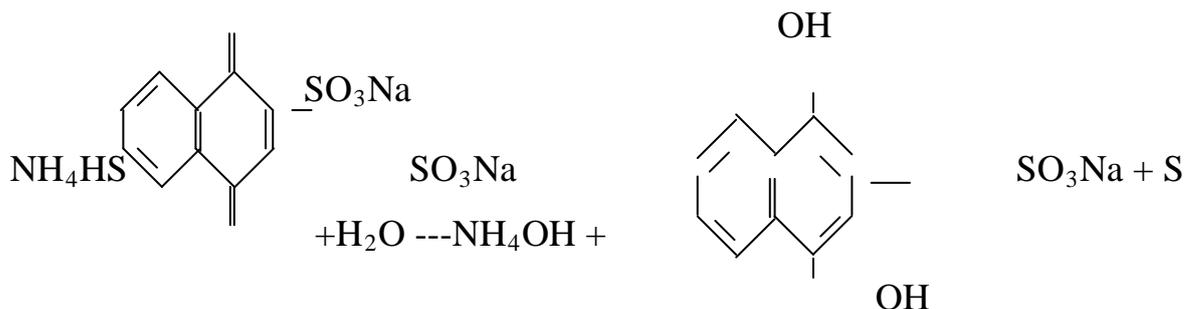
Этот процесс разработан японской фирмой «Токиогаз» для очистки газов от H_2S с получением в качестве конечного продукта мелкодисперсной серы.

Процесс обеспечивает глубокую очистку газа от H_2S (до 99-100%). Катализатор – натриевая соль –1.4 – нафтахинон – 2-сульфо кислоты. Этот катализатор стоек при 90°C , не окрашивает серу, легко окисляет H_2S абсорбируемый раствор. В восстановленной форме он способен легко окисляться воздухом и полностью регенерируется. Кроме того, данное соединение недефицитно, так как оно образуется как побочный продукт при производстве фталевого ангидрида.

Адсорбция:



Описание гидросульфида:



Из-за простоты схемы капиталовложения процессы неидентичны. Габариты установок не велики. Расход катализатора небольшой. При среднем содержании H_2S в газе 2-3 г/м³ концентрация катализатора в растворе составляет около 1 мол/м³; общее содержание щелочи (Na_2CO_3 и NaHCO_3) в поглотительном растворе составляет 60-70 г/м³ при pH=9-9.1.

В настоящее время процесс «Текахалс» широко используют в практике очистки. Только в Японии работают несколько десятков установок[50].

Процесс «Стретфорд»

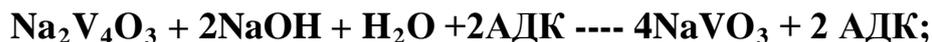
Этот процесс относится к относительно новым методам интенсивной очистки газа от сероводорода с получением серы. Здесь H_2S окисляется до серы поглотительным раствором, содержащим натриевые соли 2.6-2.7-антрохинондисульфоновых кислот (АДК).

Процесс разработан в Британии. В этом варианте H_2S окисляется, сначала образуя с (АДК) при pH=8-8.5 продукт присоединения, который разлагается кислородом, выделяя элементарную серу и катализатор в восстановленной хинонной форме. Отработанный катализатор окисляют кислородом воздуха и повторно используют. Недостатком первоначального варианта была большая продолжительность выдержки (до 30 мин.), необходимая для того, чтобы гидросульфид не поступал в регенератор и в присутствии кислорода не окислялся в растворимый тиосульфат.

Кроме того, в поглотительный раствор добавляют метаванадат натрия, который в процессе окисления H_2S восстанавливается из V-ти в IV-х валентный.



Четырехвалентный ванадий снова окисляют в пятивалентный щелочным раствором антрохинона (АДК).



Для предотвращения отложения осадка, который может образоваться при взаимодействии ванадия с кислородом и серой, в раствор вводят также тартрат натрия.

В качестве щелочи применяют карбонат и бикарбонат аммония или натрия. Наличие в газе CO_2 приводит к образованию смеси Na_2CO_3 и $NaHCO_3$, которая позволяет поддерживать рН раствора в пределах 8.5-9.5 [51,52].

3.2 Интенсивность очистки газа от органических соединений серы.

Добавление органических растворителей к комплексу железа улучшает свойства абсорбента. Применение многоатомных спиртов позволяет удалять из газа при рН=7.5-8 такие малорастворимые в воде соединения, как CS_2 , COS , RSH . Результаты очистки природного газа от сероорганических соединений (при $T=20^{\circ}C$ и $P=0.5$ Мпа) в присутствии смеси комплекса Fe-ЭДТА и триэтиленгликоля приведены ниже.

Компоненты	H_2S	CS_2	COS	RSH
Состав газа, мг/м ³ при расходе его, л/м ³				
1.6	1800/1	150/6	800/16	-
18.0	3000/1	100/1	500/12	300/01

(в числителе вход газа, в знаменателе- выход)

В смеси с комплексом железа известно использование диметилформамида, диметилового эфира, тетраэтиленгликоля, N-

метилперролидона. При использовании смеси комплекса и органического растворителя увеличиваются размеры частиц серы, что позволяет легче удалять ее из растворов. Органический растворитель способствует также снижению поверхностного натяжения раствора и улучшению массообмена газа и жидкости.

Процесс извлечения H_2S из газа состоит из нескольких стадий: диффузия из газовой фазы к границе раздела фаз газ-жидкость, абсорбция и окисление. Абсорбция и окисление H_2S происходит на границе раздела фаз газ-жидкость в щелочной среде. Эти процессы происходят мгновенно. Поэтому общая скорость процесса очистки будет определяться интенсивностью массообмена газ-жидкость, а также pH среды.

Достижению хорошего контакта газа и жидкости мешает образование пены и трудность ее разрушения при относительно высоких скоростях газа и жидкости в традиционных массообменных устройствах. Установка для очистки газа комплексами металлов должна включать средства выделения серы и диалкилдисульфидов из раствора. Алкилмеркаптаны окисляются в диалкилсульфиде – нерастворимых в воде масел, и могут отделены от раствора. Для непрерывного удаления серы из раствора предложено использовать стадию экстракции серы хлорзамещенными углеводородами, нерастворимыми в воде при температуре 20-60⁰C [53,54].

В барботажной системе очистка происходит на 30-35% эффективнее, чем в форсуночной. Сравнение очистки газа комплексом Fe-ЭДТА в насадочной колонне с ситчатыми тарелками более эффективны, но допустимая скорость газа, при которой начинается пенообразование в насадочной колонне, выше.

При очистке газов, не содержащих кислых компонентов, необходимо использовать отдельные стадии очистки и регенерации.

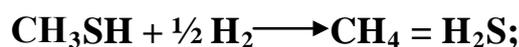
3.3 Интенсивные методы очистки природных газов от меркаптанов.

В большинстве природных газов, содержащих сероводород, присутствуют органические соединения серы, к которым относятся меркаптаны. Количество их в газе колеблется от нуля до нескольких десятых процента. Меркаптаны токсичны, коррозионно-агрессивны, присутствие их в газе исключает возможность использования его в химической промышленности.

Существует большое количество различных технологических процессов, которые позволяют извлекать меркаптаны из газообразных смесей углеводородов. На выбор способа влияют: состав газов, условия очистки, свойства органических соединений серы, требования к очистке, конечный продукт процесса очистки и др.

В настоящее время в промышленности используют гидрообессеривание углеводородных продуктов, в составе которых входят различные сераорганические соединения.

Метод гидрирования основан на каталитическом взаимодействии сераорганических соединений с водородом по реакции (для метилмеркаптана)



Образующийся H_2S извлекается из газа известными методами.

Для проведения процесса гидрирования большое значение имеет правильный выбор катализаторов, в качестве которых используют пористые материалы типа силикатов, алюмосиликатов и цеолитов, активированные сульфидами или другими солями различных тяжелых металлов или их смесями.

Чаще всего активаторами служат соединения Mn, Cr, Co, Ni, Mo, Re и др.

Состав катализаторов гидрирования и следовательно, их активность и другие свойства определяются количеством и составом газов, подвергаемых

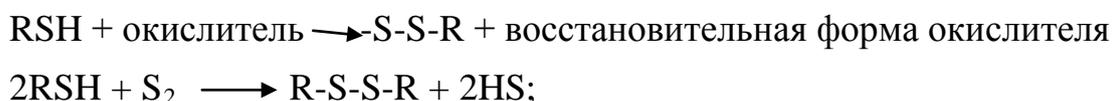
очистке, удельной поверхностью, размером зерен, концентрацией и природой активатора.

В промышленности наибольшее распространение в процессах гидрирования нашли кобальт-молибденовые (15% CoO и 15% MoO) и никель-молибденовые катализаторы (10% NiO и 10% MoO) [55].

К недостаткам процесса гидрирования следует отнести:

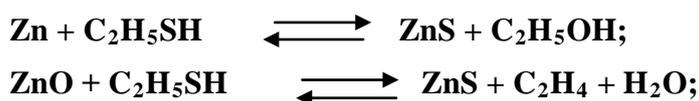
- трудность осуществления процесса очистки газа от сераорганических соединений, если в газе нет достаточного количества водорода;
- сложность технологической схемы, требующей большого количества вспомогательного оборудования (генератор водорода, нагревательные печи, теплообменное оборудование и т.д.), необходимость включения в технологическую схему установки очистки газов от сероводорода, получаемого в результате гидрирования;

Процессы прямого окисления меркаптанов основаны на реакции:



Практически всегда можно подобрать окислитель и технологическую схему процесса, которые обеспечивали бы необратимую степень очистки газа от сероорганических соединений с учетом требований применительно к конкретному месторождению природного или нефтяного газа.

Один из наиболее широко используемых поглотителей – окись цинка



Реакция поглощения сераорганических соединений окисью цинка при 400-500^oC практически необратима, следовательно, возможна полная очистка газа от этих соединений. На основе окиси цинка разработан поглотитель ГИАП–10, который не потребует предварительной подготовки (восстановления, активации и др.). Содержание в газе соединений серы не

влияет на полноту очистки, она зависит лишь от характера этих соединений. Поглотитель ГИАП-10 практически полностью извлекает из газов RSH , H_2S , COS , хуже поглощает тиофен и органические сульфиды [56].

Необходимо отметить, что универсальность окислительных способов очистки от сернистых соединений имеет ряд отрицательных сторон. Так, значительное затруднение при выборе окислителя вызывает способ его регенерации, поскольку для регенерации необходимо использовать другой, более стабильный окислитель. Это резко сокращает число веществ, которые можно применять для очистки больших количеств природного газа от сернистых соединений.

Существующий недостаток использования окислительных процессов очистки газа от сероорганических соединений – повышенная коррозия оборудования.

Для небольших количеств обрабатываемого газа или газа с низкими концентрациями сернистых соединений можно использовать электрохимические способы, как окисления, так и регенерации окислителя.

Из выше изложенного следует, что основными процессами очистки природных газов от кислых компонентов как в Республике Узбекистан, так и за рубежом, являются абсорбционно-десорбционные процессы с использованием в качестве абсорбентов водных растворов

аминов. В отличие от аминов физические абсорбенты (диметиловый эфир, полиэтиленгликоль и сульфолан в смеси диизопропаноламином) поглощают меркаптаны и другие сероорганические соединения, обладают избирательностью по сероводороду. Недостатком этих абсорбентов является сложность технологии их получения и высокая стоимость. При этом использованы различные технологические установки, где решаются вопросы по интенсификации процесса очистки газа путем регулирования свойств рабочего раствора, улучшением массообменного процесса изменением параметров абсорбции с достижением оптимизации процесса в целом и т.д.

На основе литературного обзора можно сказать, что абсорбционная очистка газов от H_2S , CO_2 и другие примесей является недостаточно изученными процессами по увеличению основности абсорбентов, очистки и особенности процесса регенерации рабочего раствора. В связи с этим на основе аналитического изучения известных процессов определены основные направления дальнейших наших изысканий:

- Получение композиционных абсорбентов;
- разработки технологии процесса очистки газа с композиционными абсорбентами;
- поиски путей интенсификации процесса очистки природного газа, путем оптимизации и регулирования свойств абсорбционного раствора.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ I

В первой главе были изучены и обсуждены мировые и отечественные технологии и научные материалы по газоочистке. А также в этой главе приведены теоритические основы сорбции газов в абсорбентах, технология абсорбционной очистки природного газа, способы интенсификации процессов очистки газов.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Процесс очистки природного газа от кислых компонентов абсорбентами

(Результаты экспериментов и их обсуждение)

Объектом исследования является газ, поступающий с месторождений УДГПЗ «Мубарекнефтегаз». Сведения о составе газа по месторождениям приводятся ниже.

Таблица 1.

Качественный и количественный состав отдельных месторождений газа

№п/п	Наименование месторождения	Содержание, % объемные							
		H ₂ S	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₅	C ₃ H ₆	C ₄ H ₁₀	C ₅ H _{12+B}	N _{2+P}
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Высокосернистое месторождение									
1	Урта-Булак	5,00	4,70	86,32	1,80	0,27	0,15	0,36	1,40
Малосернистые месторождения									
2	Зеварды	0,08	3,30	90,61	3,57	0,63	0,23	1,20	0,33
3	Култук	0,20	2,42	91,31	3,12	1,02	0,41	0,83	0,69
4	Памук	0,08	3,35	89,2	3,84	0,94	0,25	1,72	0,43

Сырьевой газ на установки поступает с промыслов с температурой до 40° С и с температурой точки росы:

По влаге 0°С, по углеводородам - +25 - +30°С (высокосернистый газ).

По влаге минус 5-0°С, по углеводородам 0°С (малосернистый газ).

В сырьевом газе также присутствуют и меркаптаны RSH.

Природный сырьевой газ бесцветен, горюч, токсичен из-за содержащихся в нем соединений серы, взрывоопасен.

Товарной продукцией установок является очищенный газ, соответствующий требованиям ГОСТ 5542-87 «Газы горючие природные для промышленного и коммунально-бытового назначения». Техническая характеристика товарного газа приведена в таблице 1.

Температура точки росы по влаге и углеводородам устанавливается Техническими условиями ежегодно с учетом возможностей холодильной станции и плановых объемов переработки газа.

Очищенный природный газ при нормальных условиях представляет собой смесь газообразных углеводородов парафинового ряда – метана, этана, пропана, бутанов. В газе содержатся также и не углеводородные компоненты – азот, двуокись углерода и остаточные пары воды.

Основным компонентом природного газа является метан, остальные компоненты – углеводороды метанового ряда. Очищенный природный газ не обладает особо токсическим действием, но может оказывать наркотическое действие. При 33%-ной концентрации, наступают симптомы удушья от недостатка кислорода. При 75 %-ном – смерть. Предельно допустимая концентрация в воздухе рабочей зоны – 300 мг/м^3 .

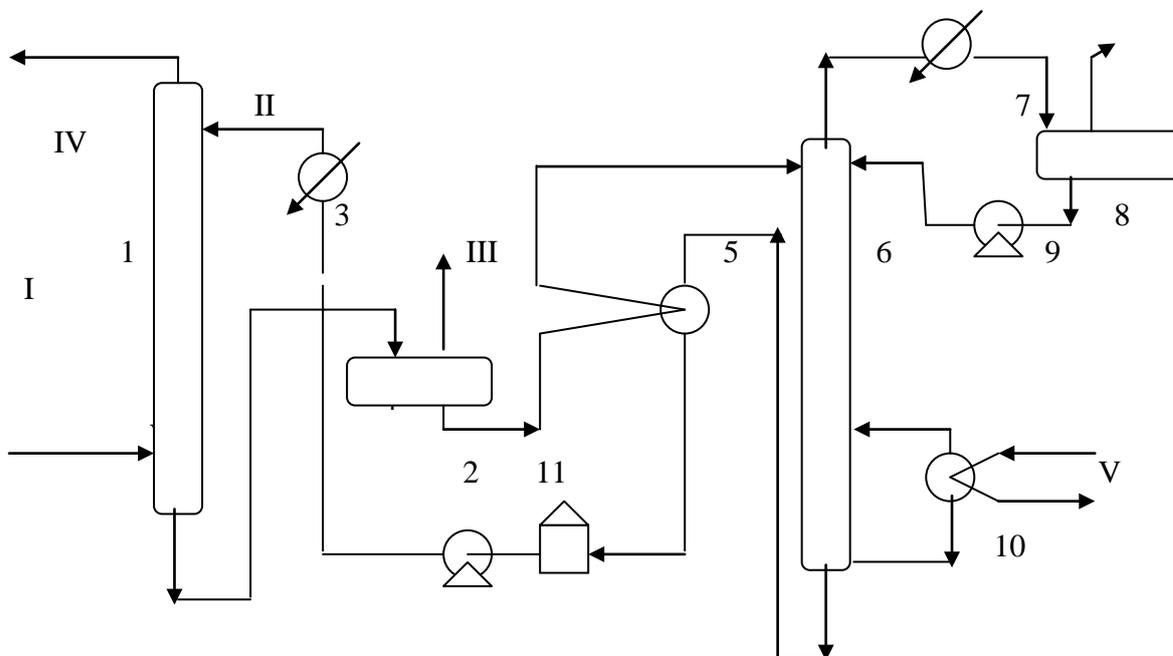


Рис. 1. Схема одноконтурной очистки газа раствором алканоламина.

I – сырой газ, II – очищенный газ, III – газ из экспанзера, IV – кислые газы, V – водяной пар. 1 – абсорбер, 2, 9 – насосы, 3, 7 – холодильники, 4 – экспанзер, 5 – теплообменник, 6 – десорбер, 8 – сепаратор, 10 – кипятильник, 11 – емкость для раствора алканоламина.

Технические требования на очищенный газ

№ п/п	Наименование показателей	Ед. измерения	Норма по ГОСТу	Метод контроля
1	2	3	4	5
1	Массовая концентрация сероводорода, не более	г/м ³	0,02	ГОСТ 22387.2-83
2	Объемная доля кислорода, не более	% об.	1,00	ГОСТ23781-83
3	Теплота сгорания низшая, не более	ккал/м ³	7600	ГОСТ 27193-86
4	Масса механических примесей	г/м ³	0,001	ГОСТ 22387.4-77

1.1. Мало- и высокосернистые природные газы и их физико-химические свойства.

Природные горючие газы встречаются в свободном виде и в виде скоплений в горных породах земной коры, в растворенном виде (в подземных водах), в нефти, а также в виде газовых потоков, перемещающихся в земной коре.

Природные горючие газы состоят, в основном, из метана и его гомологов. Кроме этих компонентов в природных углеводородных газах содержатся углекислота и азот. Содержание углекислоты в большинстве случаев не превышает 6-7%. Однако встречаются природные газы, в которых содержание углекислого газа доходит до 35 % и более. Такие газы называют углеводородно-углекислыми. Например, в Тамани, в районе Карабетовки отмечен выход природного газа, состоящего из метана (65,6%), углекислоты (31,4%) и азота (3%). В Венгрии имеется месторождение (Тоткомолош), газ которого состоит из 50% метана и 50% углекислоты. Содержание азота в природных углеводородных газах, как правило, не превышает 10%. Однако встречаются газы, в которых содержание газа азота доходит до 45% и выше. Такие газы называются углеводород азотными. Кислород в углеводородных

газах содержится в незначительных количествах и, как правило, не превышает 5-6%. Окись углерода и водород в природных газах практически не содержатся; в некоторых попутных газах эти компоненты имеются, но в незначительных количествах. Характерной примесью природных газов являются редкие газы и прежде всего гелий; как правило, в природных газах можно найти только следы редких газов [33].

При проектировании установок сероочистки Мубарекского ГПЗ исходили из условия, что максимальное содержание кислых компонентов в газе месторождения Хаузак-Денгизкуль следующее:

сероводорода – $4,6 \times 1,15 = 5,29$ % об.

углекислоты – $4,6 \times 1,15 = 5,29$ % об.

где 4,6 % об. среднее содержание сероводорода и углекислоты в газе; 1,15 – коэффициент, учитывающий повышение концентраций кислых компонентов на 15%.

А в природном газе месторождения Зеварды

сероводорода – $0,07 \times 1,15 = 0,08$ % об.

углекислоты – $2,97 \times 1,15 = 3,42$, % об.

где 0,07 % об. и 2,97 % об. – среднее содержание сероводорода и углекислоты в газе.

1,15 – коэффициент, учитывающий повышение концентраций кислых компонентов на 15%.

Ниже в таблице 3. приводится состав высокосернистого газа, поступающего на установки аминовой очистки.

Таблица 3.

Состав природного газа

№ Блока	СН ₄ , %об.	С ₂ Н ₆ , % об.	СО ₂ , %об.	Н ₂ S, % об.
6	88,78	1,84	4,44	505
6	88,47	1,70	4,30	5,53
6	89,00	1,73	4,29	4,98
6	87,54	1,72	4,73	6,01
6	88,09	1,74	4,49	5,68
6	87,38	1,74	4,68	6,20
9	87,1	1,67	4,77	6,46
Средний состав газа	88,05	1,73	4,52	5,70

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что если концентрация двуокиси углерода в высокосернистом газе не превышает проектных значений, то концентрация сероводорода, находящегося в среднем на уровне 5,7% об, превышает значения заложенные в проекте, что приводит к необходимости увеличения удельного расхода ДЭА для поддержания степени насыщения амина кислыми компонентами на уровне не более 0,5 моль/моль. Кроме того, с газом на установки сероочистки поступают различные технологические примеси, основными из которых являются:

- углеводородный конденсат – может накапливаться в газопроводе после установок абсорбционной осушки или же в результате некачественной работы установок подготовки газа на промыслах;
- диэтиленгликоль – в основном накапливается в результате уноса с установок абсорбционной осушки;
- продукт коррозии оборудования и газопроводов-сульфид железа – образуется в газопроводах и технологическом оборудовании и накапливается в больших количествах в аминовом растворе;
- ингибиторы коррозии – возможен их вынос на установки ДЭА очистки после ингибирования скважин и газопроводов, кроме того ингибиторы коррозии подаются в технологические линии самих установок

аминовой очистки, растворенные в пластовой воде соли приводят к повышению минерализации растворов ДЭА [34].

Результат накопления одних примесей приводит к повышению пенообразующей способности растворов ДЭА или загрязнению технологического оборудования, других – к повышению стабильности пены, третьи – выступают как балласт. Однако, все указанные примеси оказывают влияние на работу оборудования установок сероочистки

Однако, все указанные примеси оказывают влияние на работу оборудования установок сероочистки, приводя к технологическим осложнениям.

2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ГАЗА И АБСОРБЕНТОВ.

Методика определения CO_2 , как общего содержания кислого газа в растворе алканолamina и содержания термоустойчивых солей.

Данный анализ обеспечивает простой, относительно точный метод для определения содержания суммы кислых газов в растворах аминов. Следует тщательно (осторожно) отбирать пробы, поскольку возможны потери кислых газов в процессе отбора, особенно, в пробах насыщенных растворов.

Контейнеры для проб (которые должны быть изготовлены из стекла или лучше из полиэтилена; если использовать металл, H_2S будет взаимодействовать с ним) должны крепиться закрытыми (заглушенными), чтобы не допустить повышения давления, обусловленного выделением газа. Данный метод не применяется для растворов, содержащих свободную кальцинированную соду. Термоустойчивые соли аминов определяются путем изменения данной методики [35,36].

Приборы и реактивы:

Стандартный 0,5 N раствор едкого натра KOH, метанол;

1. Если раствор – мутный, необходимо отфильтровать его для того, чтобы видеть конечную точку титрования.

2. Отрегенерировать (довести до кипения) пробу регенерированного раствора, чтобы как можно полнее десорбировать H_2S и CO_2 . В качестве источника тепла можно использовать электрическую плитку. Этот отрегенерированный в лаборатории раствор необходим в качестве контрольного (эталоны), кроме того, он используется для определения содержания термоустойчивых солей амина.
3. Поместить 125 мл метанола в 250 мл мензурку. Поставить мензурку с метанолом на магнитную мешалку, поместить в мензурку чистый электрод и включить рН – метр и магнитную мешалку.
4. Довести рН метанола до 11,2 путем добавления раствора 0,5 N КОН (обычно достаточно $3^x - 4^x$ раз).
5. Пипеткой внести соответствующим образом отмеренную пробу (20 мг для регенерации контрольных растворов и 10 мг для насыщенных растворов) в мензурку и рН упадет до некоторого низшего значения. Записать все пробы.

Титровать раствор 0,5 N раствором КОН до тех пор, пока снова не будет рН=11,2. Записать объем КОН, расходуемого на это титрование.

6. Повторить пункты 4-6 для каждой пробы. Разность в объеме стандартного раствора, прошедшего на титрование контрольной пробы (V_3), регенерированной пробы (V_1) и насыщенного (V_2) растворов является критерием содержания кислого газа в регенерированных и насыщенных растворах.

Расчет % вес. кислых газов:

1. Регенерированный раствор: % кислого газа как $\left[CO_2 = \frac{V_1}{W_1} - \frac{V_3}{W_3} \right] N \times 4,4$
2. Насыщенный раствор: % кислого газа как $\left[CO_2 = \frac{V_2}{W_2} - \frac{V_3}{W_3} \right] N \times 4,4$

Где: V_1 – мл КОН, пошедшего на титрование регенерированного раствора.

V_2 – мл КОН, пошедшего на титрование насыщенного раствора.

V_3 – мг КОН, затраченного на титрование контрольной пробы.

N – нормальность стандартного раствора КОН.

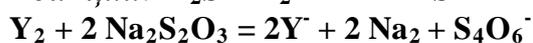
W_1 –вес пробы регенерированного раствора.

W_2 –вес пробы насыщенного раствора.

W_3 –вес пробы контрольного раствора.

Определение H_2S в водных растворах алканоламинов.

Данный метод подходит для определения H_2S в растворах аминов и включает титрование подкисленного раствора стандартным раствором тиосульфата $Na(Na_2SO_3)$.



Обсуждение анализа: это непрямой метод анализа, где вещество, которое, нужно определить, приводится в контакт с избытком газа и взаимодействует по реакции 1. Оставшийся йод реагирует с тиосульфатом. Таким образом, число молей H_2S можно определить путем вычисления количества йода, оттитрованного тиосульфатом из общего количества молей использованного йода.

Реактивы: стандартный 0,1 N раствор тиосульфата натрия и 0,1 N раствор йода.

1 % -ный раствор крахмала (индикатор)

Концентрированная соляная кислота (50% 1:1 раствор).

Ход анализа:

1. В колбу Эрленмера объемом 250 мл пипеткой внести 25 мл 0,1 N раствора Y . Добавить 25 мл HCl 1:1. Раствор перемешать, взболтать, поместить в магнитную мешалку.
2. Ввести количество пробы, достаточное для изменения цвета раствора йода до светло-коричневого, постоянно перемешивая для улучшения взаимодействия. Записать вес введенной пробы.
3. Поставить колбу на магнитную мешалку и включить ее. Титровать тиосульфатом до светло-оранжевой окраски раствора (приблизительно 5-6 мл).

4. Добавить 5 мл крахмального индикатора и продолжать титрование до исчезновения голубого цвета. Записать объем Na_2SO_3 , прошедшего на титрование (см. пример 2).
5. Для получения более точных результатов нужно повторить анализ.

Расчеты: 1).

$$\frac{(25 - V)(0,17)}{W} = \% \text{H}_2\text{S}$$

Где: 0,17 – м.в. $\text{H}_2\text{S}/2$, деленный на 100.

V – мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, израсходованного на титрование пробы.

W – вес пробы.

25 мл – объем использованного йода.

2). Насыщение кислым газом (регенерированный или насыщенный раствор):

$$\frac{(\% \text{H}_2\text{S})(4,29)}{\% \text{вес амина}} = \text{моль } \text{H}_2\text{S} / \text{моль амина}$$

% вес амина определяется титрованием до $\text{pH} = 4,5$. [37].

Определение содержания амина в заводских растворах титрованием до $\text{pH} = 4,5$.

Данная методика предполагает, что вся щелочность заводского раствора обусловлена присутствием амина pH нейтральной соли хлорида амина приблизительно 4,5. Этим и обусловлен выбор синего бромфенолового в качестве индикатора.

Приборы и реактивы: Стандартный 0,5N HCl. Индикатор бромфеноловый синий. Высококачественный pH – метр с комбинированным электродом.

Ход анализа:

1. Поместить 95 мл дистиллированной воды в 250 мл-вую мензурку.
2. Добавить в мензурку приблизительно 5 мг пробы.
3. Добавить несколько капель бромфенолового синего и взболтать раствор до полного перемешивания.

4. Титровать раствор 0,5 N HCl до желтого цвета или до pH 4,5 по pH-метру. Записать объем кислоты, пошедшей на титрование.

Расчет %: = содержание амина по весу.

Где: N – нормальность HCl;

V – мл HCl, пошедшей на титрование пробы;

W₁ – вес пробы (г)

Определение пенообразующих способностей растворов аминов.

Если растворы абсорбента загрязняются некоторыми органическими примесями и взвешенными частицами твердых веществ, то они приобретают тенденцию к пенообразованию. Эта тенденция измеряется качественно путем замера высоты столба образующейся пены и времени ее разрушения до появления зеркала жидкости.

Приборы: градуированный цилиндр емкостью 1000 мл, стеклянная труба с крупнопористой пластинкой для барботирования, счетчик, источник воздуха, секундомер.

Ход анализа: 1. Промыть трубу для барботирования и стеклянную посуду изопропанолом и хорошо высушить.

2. Налить 200 мл испытываемого раствора в 1000 мл цилиндр.

3. Отрегулировать подачу воздуха (приблизительно 4 л/мин) через барботажную трубу таким образом, чтобы устойчивый уровень поддерживался в течение 5 мин.

4. Объяснение: способность

к пенообразованию	высота пены
незначительная	<50 мл
слабая	50-250 мл
средняя	250-500 мл
высокая	>500 мл

Барботажная труба должна быть установлена так, чтобы доставать дно цилиндра.

Определение плотности.

Под плотностью газа понимают массу единицы ее объема.

Плотность газа определяют в газовых пикнометрах вместимостью 100-300 мл. Для взятия пробы газа в газовый пикнометр из посуды при помощи вакуум-насоса отсасывают воздух, после чего пикнометр взвешивают на аналитических весах. В газовую бюретку засасывают испытываемый газ, точно фиксируют его объем, давление и температуру и, присоединив отросток бюретки (предварительно продутым газом) в стык с пикнометром и открыв оба крана (на бюретке и пикнометре), переводят весь газ из бюретки в пикнометр. После этого краны закрывают, а пикнометр взвешивают на аналитических весах.

При использовании пикнометра с двумя кранами его заполняют газом следующим образом. Пикнометр присоединяют к газометру с исследуемым газом, открывают оба крана и продувают пикнометр 6-10-кратным объемом газа. По окончании продувки закрывают краны (сначала кран на выходе, затем на входе), отсоединяют пикнометр от газометра и поворотом одного из кранов через 3-4 сек сообщают пикнометр с атмосферой для уравнивания давления. После этого пикнометр взвешивают на аналитических весах. Объем пикнометра определяют заранее, заполнив его дистиллированной водой и выпустив ее в градуированный цилиндр.

Плотность газ подсчитывают по формуле:

$$\rho = \frac{a * 100k}{V}$$

Где V – объем определяемого газа, мл; k – коэффициент приведения газа

$$d = \frac{\rho}{1.2928}$$

к нормальным условиям; a – масса газа в объеме V, г.

Относительная плотность газа по отношению к воздуху будет
а его молекулярная масса

$$M = p V_m,$$

где V_m – молекулярный объем газа, л.

Если на определение был взят влажный газ, то при вычислении 1 л сухого газа необходимо сделать поправку, пользуясь формулой

$$a'' = \frac{V_{p1} 273,2 * 0,000768}{\rho_0 (273,2 + t)},$$

Где p^1 – упругость паров воды над насыщением раствором поваренной соли при температуре определения; 0,000768 – масса 1 мл паров воды при нормальных условиях, г.

Масса сухого газа в объеме пикнометра равна: $a_1 = a - a^1$,

Плотность сухого газа в объеме пикнометра равна:

$$\rho_1 = \frac{a_1 100 k_1}{V}$$

где k_1 – коэффициент приведения газа к нормальным условиям при давлении p_2 , равном $p - p^1$.

Определение содержания сернистых соединений в газе.

Чаще всего сера в газах содержится в виде сероводорода, сернистого газа и сераорганических соединений (меркаптанов, сульфидов и т.д.).

Содержание сероводорода в газе может быть определено путем обработки газа раствором едкого калия с последующим разложением соляной кислотой образовавшейся сернистой соли и титрованием выделившегося при этом сероводорода раствором йода. Определение содержания сероводорода этим методом сводится к следующему. Испытываемый газ пропускают через поглотительный сосуд с 10%-ным раствором едкого калия (100 мл) со скоростью 130-150 мл/мин. По окончании пропускания газа, количество которого фиксируется газовыми часами или газометром, раствор едкого калия сливают, прополаскивают поглотительную склянку водой. Раствор, собранный в колбу, нейтрализуют 10% -ной соляной кислотой до кислотной реакции и окрашивания в синий цвет. Количество сероводорода (г) определяют по формуле:

$$x = \frac{34 * T * a}{254},$$

где 34 – молекулярная масса сероводорода; Т – титр раствора йода; а – количество йода, пошедшего на титрование сероводорода, мл; 254 – молекулярный вес йода.

Содержание сероводорода в исследуемом газе в объёмных процентах подсчитывают по формуле:

$$x_1 = \frac{x * 22410k * 100}{34V}$$

где k - коэффициент приведения газа к нормальным условиям; V – объем пробы газа, мл.

Общее содержание серы в газе определяется ламповым способом в приборе. Исследуемый газ из газометра подается на сжигание в горелку 4 с ламповым стеклом 3, куда через склянку с раствором $KMnO_4$ (для окисления органических примесей) и склянку с ватой (для улавливания брызг) подается необходимое количество воздуха. Продукты горения газа, и в том числе сернистый газ, образовавшийся от сгорания серы, поступают в абсорберы, которые заполнены на одну треть объема стеклянными бусами, кроме того, в них залито по 20 мл раствора 0,3 %-ного углекислого натрия и добавлено по 20 мл дистиллированной воды.

Содержание серы в газе рассчитывают по формуле:

$$x = \frac{(a_1 - a_2)0,0008 * 100 * 1000}{V_{ст}}$$

где a_1 – количество 0,05 нормального раствора соляной кислоты из абсорбера, пошедшего на титрование холостого опыта, мл; a_2 – количество 0,05 нормального раствора соляной кислоты из абсорбера, пошедшего на титрование поглотительного раствора, мл; 0,0008 – количество серы, соответствующее 1 мл (0,05 н.) раствора, г; $V_{ст}$ – объем пропущенного газа при 760 мм рт. ст. (101,325 кПа) и 20°C, м³.

Определение паров воды в газе.

В газоаналитической практике содержание влаги в газах определяется обычно поглощением их свежепрокаленным хлористым кальцием ($CaCl_2$), помещенным в U-образные трубки. Вместо $CaCl_2$ можно применять также перхлорат магния. Определение содержания паров воды сводится к следующему: исследуемый газ пропускают через U-образные трубки со

скоростью примерно 150 л/мин (10 л/ч) (в трубках помещается свежепрокаленный CaCl₂), после их взвешивают на аналитических весах..

Содержание водяных паров (г/м³) в газе рассчитывают исходя из следующего соотношения:

$$g = \frac{(a_2 - a_1)k}{V}$$

где g – содержание паров воды, г/м³; a^1 – масса трубок до опыта, г;
 a_2 – масса трубок после опыта, г; V – объем пропущенного газа, л; k –

$$g = \frac{(a_2 - a_1)k * 100}{V_{\rho}}$$

коэффициент приведения газа к нормальным условиям.

Содержание водяных паров в весовых процентах будет:

где ρ – плотность газа, кг/м³.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ II

В предлагаемой нами технологии модернизации установки очистки природного газа и улучшения его технологического режима достигается более полная очистка природного газа от кислых компонентов. Кроме того в этой главе приведен и обсужден процесс очистки природного газа от кислых компонентов абсорбентами, мало- и высокосернистые природные газы и их физико-химические свойства и методы анализа газа и абсорбентов.

ГЛАВА III. ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ АГРЕССИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ.

1. Подбор состава и свойств абсорбентов.

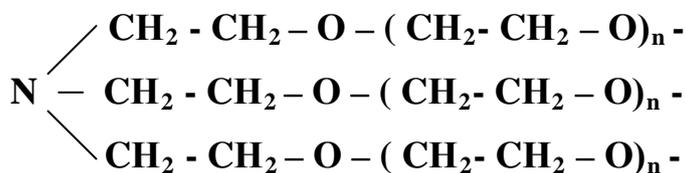
Анализ мировой практики очистки природного газа показал, что для обработки больших потоков газа наиболее эффективны абсорбционные методы с использованием химических, физических или смешанных жидких поглотителей.

К промышленным абсорбентам представляются следующие требования: высокая поглотительная способность, малая упругость пара (испаряемость), термическая стабильность в условиях эксплуатации и токсичность и при необходимости селективность в поглощении тех или иных примесей [31].

В связи со сказанным, научно-практические работы, связанные с разработкой интенсивной технологии качественной очистки природного газа от агрессивных компонентов являются актуальными и имеют существенную социально-экономическую эффективность.

В изложенной работе рассматривается подбор эффективного активатора и качественно-количественный состав композиционного абсорбента, селективно поглощающего сероводород и углекислоту.

В нашем случае активатором абсорбента диэтанолamina является полимол и этиленгликоль, хорошо растворимые в воде.



Этиленгликоль (этандиол, гликоль) - это простейший двухатомный спирт, его химическая формула HO-CH₂CH₂-OH. Этиленгликоль широко применяется в качестве антифриза, также используется в органическом синтезе. В очищенном виде представляет собой прозрачную бесцветную

жидкость слегка маслянистой консистенции. Этиленгликоль не имеет запаха и обладает сладковатым вкусом.

Принцип подбора активного компонента абсорбента ДЭА исходил из того, что при существенном снижении содержания воды (до 30 %) добиться роста значения рН раствора выше 10, тем самым добиться функции основности абсорбционного раствора $[\text{OH}]^0 = \lg \text{pH}$. Чем больше основность растворов алканоламинов, тем больше поглотительная способность кислых газов.

Исследовав количественный состав при разных процентных отношениях, композиционный состав абсорбента в таких случаях содержит:

Диэтаноламин (ДЭА)- 15-20 % - абсорбент;

Полимол (П) – 5-10 % - активатор-поглотитель;

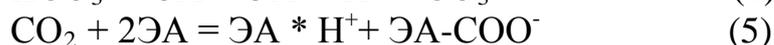
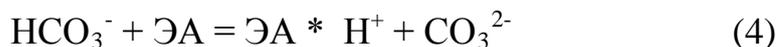
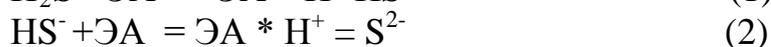
Этиленгликоль (ЭГ)– 10-15 % поглотитель-растворитель;

Вода – 60-65 % растворитель – диссоционная среда.

Необходимо отметить, что вода играет роль диссоционной среды, где происходит диссоциация. Так как гликоли есть производные сложных спиртов, в водной среде они являются солитами, то есть могут переходить с кислот в основания и наоборот при поглощении H^+ и OH^- . Гликоли амфотерны [37].

Именно в водной среде происходит сольватация, то есть происходит обмен протонов и анионов, т.е. проявляется повышение электропроводности.

Согласно общепринятой электролитической диссоциации [50], названные вещества в водном растворе вступают в следующие обратимые реакции (1-5):



Скорость и вероятность протекания этих реакций неодинакова. Так, H_2S обладает достаточной кислотностью ($\text{pK}_a = 7,06$) для быстрого и полного взаимодействия с ЭА по реакции (1), а реакция (2) практически не идет из-за очень низкой кислотности аниона HS^- ($\text{pK}_a = 12,44$). Относительно медленно протекает реакция (3), поскольку скорость растворения CO_2 в H_2O с получением угольной кислоты, затем взаимодействующей с ЭА, ограничена [46]. Поэтому достаточно большая скорость поглощения CO_2 , наблюдаемая на практике, обусловлена быстрой реакцией (5) образования амминовых солей карбаминовой кислоты (карбаматов).

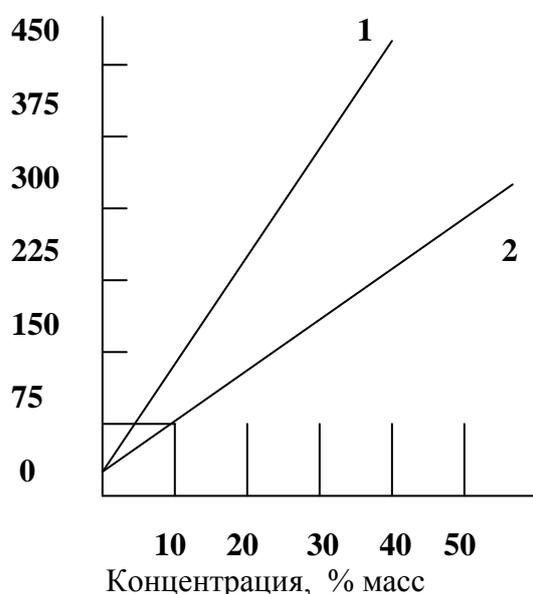


Рис.1 Поглощение кислых газов ($\text{м}^3/\text{м}^3$) водными растворами ДВПЭ – предлагаемый композиционный абсорбент (1), ДЭА (2) различной концентрации.

Как видно из рис.1., максимальной абсорбционной емкостью в расчете на массовую концентрацию ЭА обладает водный раствор ДВПЭ, меньшей – растворы ДЭА.

При повышении концентрации водного раствора ДВПЭ его абсорбционная емкость увеличивается, уменьшается необходимое количество раствора, используемого в цикле «абсорбция-десорбция», и объемы технологических аппаратов [8].

Способность алканоламинов к химическому взаимодействию с веществами кислотной природы (H_2S , CO_2 , COS и др.) определяется наличием аминогруппы, проявляющей основные свойства, т.е. щелочность. Из химических формул алканоламинов, приведенных в таблице 1., видно, что их атом азота замещен одной-тремя оксиалкальными (или метильной) группами с концевыми гидроксильными (ОН-группами), которые придают молекулам растворимость в воде и пониженную испаряемость их водных растворов [7,8].

Таблица 1.

**Предполагаемые технологические показатели работы установки
Мубарекского ГПЗ на «ДВПЭ»**

Показатели	Абсорбенты		
	«ДВПЭ»	ДЭА/МДЭА	ДЭА/МДЭА
1. Концентрация аминов в абсорбенте	20-25	20-23	20-24
2. Производительность по гпзу, тыс.м³/ч	470-520	470-520	470-520
3. Удельное орошение, л/м³ газа	0,9-1,15	0,8-1,1	1,0-1,3
4. Содержание H_2S в регенерированном амине, г/л	0,4-0,8	0,6-1,7	0,7-1,4
5. Расход пара на регенерацию			
- т/час	30,5	35,8	33,5
- % относит.	85-91	100	100
6. Температура низа десорбера, °С	121-124	126-127	125-127

Подбор в процентном соотношении состава раствора по отношению вязкости велся к вязкости существующих этаноламинов.

При добавлении к водным растворам ДЭА и ЭГ присадки «ПолимоЛ» в композиционном составе, указанном выше, увеличивается поглотительная способность, селективность по отношению к кислым газам, позволяет понижать кратность рециркуляции рабочего раствора, затраты на регенерацию и коррозия оборудования.

Приготовление водного раствора композиции ДЭА с активаторами заключается в растворении, активаторов в очищенной воде с последующей

дозировкой его концентрации для модификации свойства абсорбционного раствора ДЭА.

Создание композиции абсорбционного раствора для очистки природного газа от агрессивных компонентов благоприятствует улучшению качества очищенного газа приданием ряда положительных свойств абсорбционному раствору.

Селективное извлечение сероводорода из газов позволяет снизить расход абсорбента, а значит и затраты энергии, при этом также повышается концентрация сероводорода в кислых газах регенерации, что существенно сказывается на улучшении работы установок очистки газа и получения серы методом Клауса. Один из таких абсорбентов -ДЭА с добавкой (ДЭА:ЭГ:П:вода =20:10:10:60 %).

Интенсификация селективной очистки природного газа от сероводорода достигается путем добавки к раствору ДЭА композиционных активаторов полимол и ЭГ. При этом наряду с сероводородом (H_2S) и CO_2 наблюдается поглощение и сероорганических соединений из природного газа.

Для приготовления водного композиционного раствора с активаторами полимол и ЭГ учитывается соотношение **ДЭА:П:ЭГ:вода**, равное 20:10:10:60.

Для получения композиционного раствора П+ЭГ с ДЭА целесообразно предварительная подготовка водного раствора П+ЭГ и подача в водный раствор ДЭА.

Полимол и ЭГ со склада поступает в бункер (1 и 2), затем через расходомеры (3,4) подается в реактор с мешалкой и паровым обогревом (5). Пресная вода через расходомер (8) подается в смеситель-реактор (5), где готовится водный раствор полимола и ЭГ (активатор). Реактор обогревается паром до 60-70⁰С. Перемешивание добавки в воде протекает в течение 30 мин до полного его растворения добавки. Готовый водный раствор активатора переводится в емкость (6) откуда с помощью насоса (7) через

расходомер (8) дозируется в емкость для хранения регенерированного раствора абсорбента (см.рис.2.).

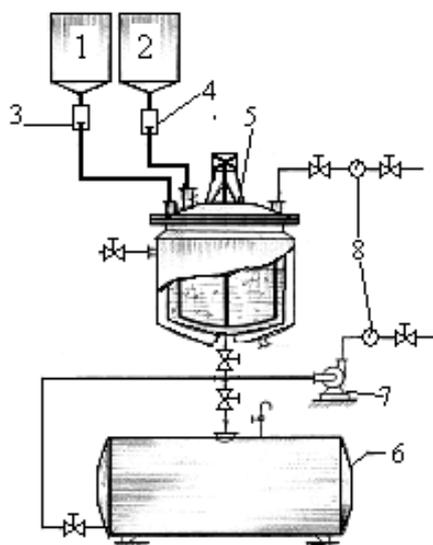


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема получения композиционного водного раствора полимола с ЭГ.

1- бункер для полимола, 2- бункер для ЭГ, 3- расходомер для полимола, 4- расходомер для ЭГ, 5- реактор с мешалкой и паровым обогревом, 6-ёмкость для водного раствора полимола и ЭГ, 7-насос, 8-расходомеры.

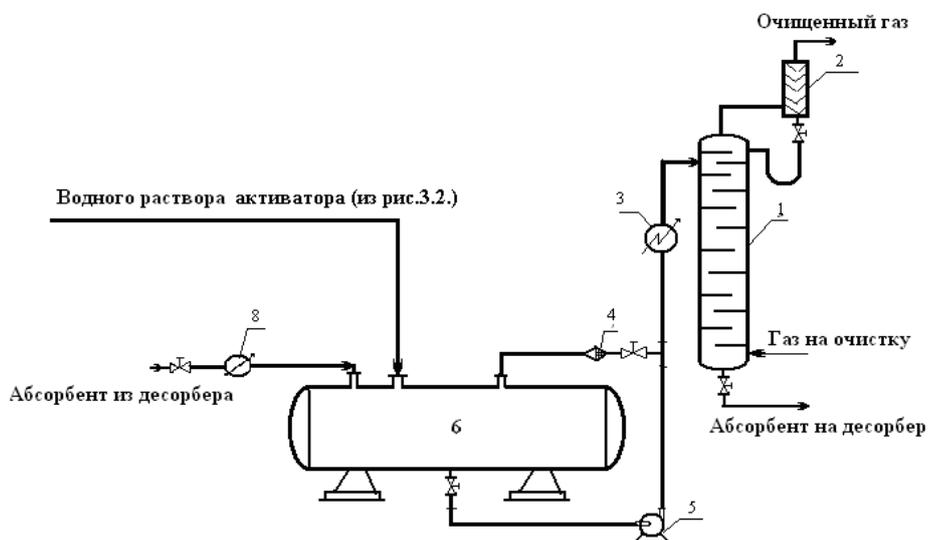


Рис 3. Узел дозирования композиции абсорбента активатора в систему абсорбции.

1-абсорбер, 2-сепаратор очищенного газа, 3-холодильник, 4-фильтр, 5-емкость для хранения абсорбента, 6- насос

Раствор активатора из узла приготовления (рис. 3) подается в емкость хранения абсорбента (6), где он смешивается с раствором ДЭА и

циркулирует через фильтр (4) насосом (5), после охлаждения в холодильнике (3) при температуре 35-40⁰С подается в абсорбер (1).

Концентрация активатора и ДЭА в рабочем растворе составляет 40 %.

Пример для приготовления 1 тонны рабочего раствора:

$$C = \frac{a \cdot x}{x_0} = \frac{0,4 \cdot 20}{40} = 0,2\text{т,}$$

где С – количество активатора (полимер+ЭГ), т;

x_0 – концентрация абсорбента, %;

а – количество ДЭА+активатора, т;

х – заданное количество добавок, %.

По разработанной технологии создан временный технологический регламент из расчета промышленных параметров процесса очистки природного газа от кислых компонентов при помощи рабочего раствора ДЭА с добавками. В таблице 2. приведены производственные параметры процесса очистки газа от кислых компонентов (производственные параметры заимствованы из регламента очистки газа на УДП «Шуртаннефтегаз»)

Таблица 2.

Показатели процесса абсорбционной очистки газа с ДЭА и композиционным абсорбентом

№	Показатели	ДЭА	Композиционный абсорбент ДЭА:активатор:вода, %, 20 : 10 : 70
1.	Концентрация, %	30	30
2.	Температура абсорбции, ⁰ С	45	45
3.	Температура десорбции, ⁰ С	125-130	115-125
4.	Абсорбционная емкость	0,4моль/моль	0,5-0,55 моль/моль
5.	Содержание в насыщенном растворе после очистки: H ₂ S, моль/моль CO ₂ , моль/моль	0,3-0,4 0,16-0,20	0,42-0,5 0,22-0,3
6.	Содержание в регенерированном растворе H ₂ S, моль/моль CO ₂ , моль/моль	0,01 0,09	0,01 0,09

Применчения: активатор 5% полимер, 5% этиленгликоль

Для композиционного абсорбента в таблице 2. параметры сорбции заимствованы из результатов лабораторных испытаний, а условия сорбции были идентичными с производственными.

При очистки природного газа от его кислых компонентов (H_2S , CO_2) абсорбентами [4], растворами диэтанолamina (ДЭА-25%) или композицией ее [25] с активирующей добавкой полидисперсной системой (ДЭА+активатора), наблюдается контакт очищаемого газа с рабочим раствором за очень короткое время (0,01-0,02 сек.). Абсорбер с насадками существенно снижает скорость потока очищаемого газа, но для эффективности очистки природного газа от кислых компонентов требуется определение оптимального времени их контакта, которое достигается по насыщению рабочего раствора абсорбента с кислыми газами в абсорбционной колонне и его максимальная абсорбционная емкость достигает $V=0,50-0,55$ моль/моль. Рассматриваемый процесс является многофакторным и его кинетические параметры – температура, давление, объем сорбции газов и концентрация абсорбционного раствора являются взаимосвязанными. Определение скорости реакции солеобразования (этаноламмоний сульфидов или этаноламмоний карбонатов) ДЭА с кислыми газами связано с некоторыми осложнениями (пенообразование в сильном токе газа, нестабильность концентрации этаноламинов за счет потерь, загрязнение раствора сероорганическими соединениями). Поэтому характеристическим параметром скорости сорбции приняли абсорбционную емкость насыщенного раствора абсорбента кислыми газами за единицу времени.

2.Выбор интенсивной технологии очистки природного газа и его описание.

Технология очистки природного газа от агрессивных компонентов с композиционными абсорбентами разработана на модельной установке, освоеной на базе цеха аминовой очистки газа в УДГПЗ Мубарек. Условия работы модельной установки максимально приближались к

производственным условиям. При этом устанавливали параметры следующих процессов:

- абсорбционного и десорбционного процессов с определением оптимального расхода компонентов, температур протекающих реакций, выявления побочных процессов и др .

- методика определения абсорбционной емкости растворов, ДЭА, полимола и ЭГ, H_2S , CO_2 и др.

Как было сказано выше, добавление активаторов в этаноламинные растворы абсорбентов приводит к увеличению абсорбционной активности и селективности по отношению к агрессивным компонентам природного газа.

В качестве активатора нами использованы. в частности, полимол и ЭГ. Активированный состав получали добавлением активатора в водный раствор ДЭА или МДЭА, варьируя соотношение компонентов композиционного абсорбента.

В результате добавления активатора существенно изменяются физико-химические показатели абсорбционных растворов этаноламинов.

Таким образом, составлением композиции из электродонорных соединений в растворе достигается эффективность процесса очистки природного газа.

Таблица 3.

Состав Мубарекского природного газа

Наименование	После деметанизации	Газы на очистку	
		Моль, %	Вес, %
C_6H_{14}	2,179	0,00	0,00
Пропан C_3H_8	5,590	0,00	0,00
Изобутан изо- C_4H_{10}	8,060	0,00	0,00
п-бутан п- C_4H_{10}	9,740	0,00	0,00
Неопентан $C(CH_3)_4$	10,342	0,00	0,00
п-пентан п- C_5H_{12}	16,875	0,00	0,00
Изо-пентан	14,627	0,00	0,00
CO_2	3,770	0,05	0,14
Этан C_2H_6	4,277	1,51	2,78
H_2S		0,01	0,16
Азот	3,052	0,2	0,42
Метан CH_4	3,222	98,18	96,49
		100	100

На рисунке 4. приведена технологическая схема опытной установки аминовой очистки газа.

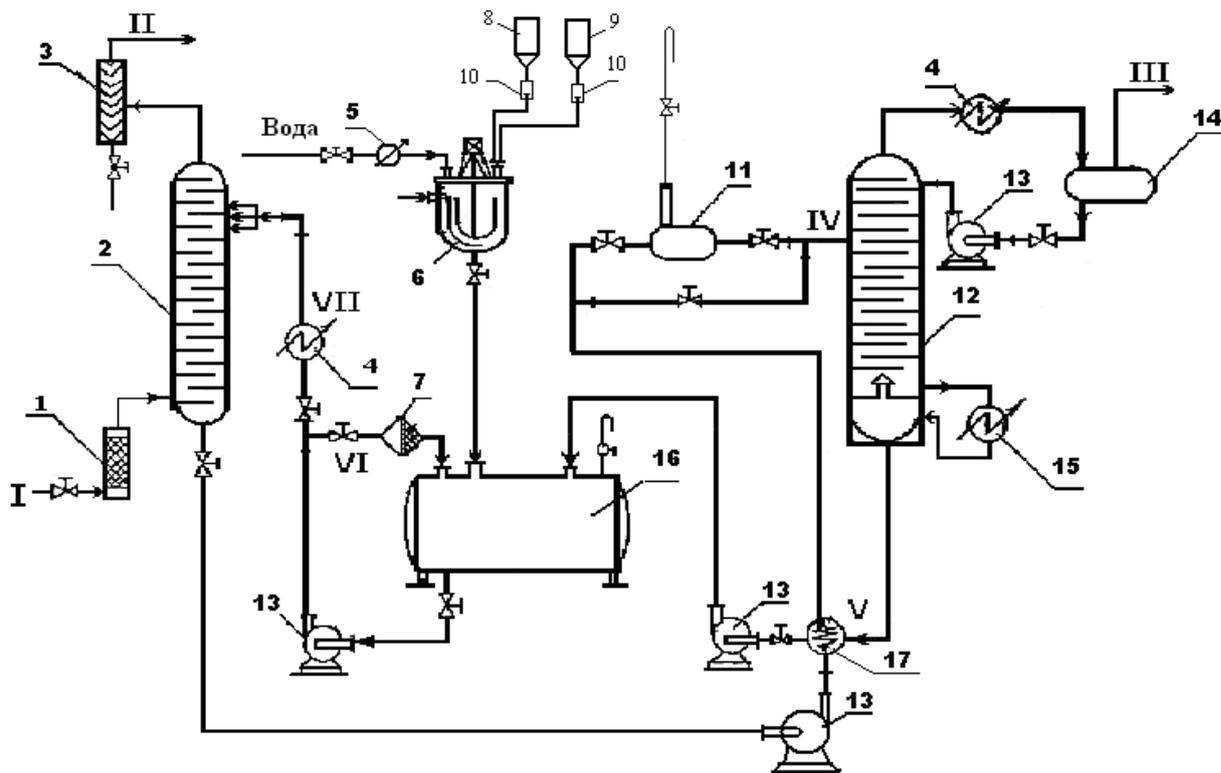


Рис. 4. Технологическая схема опытной установки аминной очистки газа.

Полимер и ЭГ со склада поступают в бункер (8 и 9), затем измеряется на расходомерах (10) и подается в реактор с мешалкой и паровым обогревом (6). Пресная вода через расходомер (5) подается в смеситель-реактор (6), где готовится водный раствор активатора. Готовый водный раствор активатора подается в емкость (16) для приготовления композиционного абсорбента. В емкости (16) готовят водный раствор композиционного абсорбента из полимера, ЭГ и диэтанолamina. Готовый раствор из емкости (16) насосом (13) подается на орошение абсорбера (2). Газ на очистку поступает (поток I) в абсорбер (2) через фильтр (1). Абсорбент насыщается кислыми компонентами природного газа, а очищенный газ через сеператор (3) направляются к потребителям (поток II). После насыщения композиционный раствор абсорбента направляется на регенерацию, через теплообменник (17) на предварительное испарение в испаритель (11). Кислые газы из испарителя (11) направляются на переработку, из них выделяется газовая сера, а

абсорбент направляется в десорбер (12), где протекает его окончательная регенерация. Газы регенерации через холодильник (4) попадают в дегазатор (14), где окончательно разделившийся газ (поток III) направляется на факел или для выделения из него элементарной серы. Из куба десорбера (12) регенерированный абсорбент через конденсатор (17) поступает в емкость (16) (поток V). Из емкости очищенный абсорбент с помощью насоса (13) направляется в абсорбер (2) через холодильник (4). В схеме имеется замкнутая контурная линия (поток VI), емкость (16), насос (13) и фильтр (7) для смешивания раствора и грубой очистки абсорбента.

Для установления объективности приведенных теоретических расчетов по определению кинетических характеристик этаноламинов и его композиции в процессах хемосорбции кислых газов в таблице 4. отражены отдельные практические результаты, полученные на опытной установке очистки газа в условиях УДП «Шуртаннефтегаз» при очистке природного газа с использованием этаноламинов и их композиций.

Таблица 4.

Сравнительные показатели очистки газа от кислых компонентов с этаноламинами и их композиции

Характеристические показатели сорбции кислых газов	Известные абсорбенты 30 % водных растворов		Предлагаемые композиционные абсорбенты 30 % водных растворов	
	ДЭА	МДЭА	ДЭА+П+ЭГ 20+5+5	МДЭА+П+ЭГ 20+5+5
рН, водного раствора	9,6	9,8	10,5	10,8
Абсорбционная емкость, моль/моль	0,40-0,44	0,42-0,45	0,50-0,55	0,50-0,55
Селективность по H ₂ S, CO ₂ и др., %	95,5	96,8	97,9	98,3
Пенообразование см/мин	2,2	2,5	1,5	1,9
Поверхностное натяжение, дин/см	68,86	68,92	70,80	70,87
Аминовое число	21,4	22,5	22,8	22,8
Характеристика очищенного газа				
H ₂ S, мг/м ³	13-15	12-15	7-10	7-10
CO ₂ , %	2,1	2,0	1,5	1,5

Лабораторными испытаниями полученного абсорбента достигнуты следующие положительные результаты по очистке природного газа от кислых компонентов:

- растет абсорбционная емкость рабочего раствора по кислым газам по сравнению с ДЭА и МДЭА в 1,1 раза;
- уменьшается скорость циркуляции растворов на 25-40 % из-за более высокой плотности и температуры кипения сорбентов;
- уменьшается пенообразование;
- сорбируются частично и меркаптаны;
- уменьшается расход пара для регенерации рабочего раствора.

Сказанное также соотносится с вышеприведенными параметрами хемосорбции этих газов.

На газоперерабатывающих заводах страны (Мубарекский, Шуртанский) сернистые газы очищаются с применением водного раствора этаноламинов. Опыт эксплуатации этих заводов показывают, что затраты на абсорбционную очистку природного газа доходит до 50 % себестоимости очищенного газа. При этом этаноламины обеспечиваются поставкой из-за рубежа на валюту. С увеличением добычи природного газа, как правило возникают крупные проблемы с наращиванием мощности абсорбционно-десорбционной технологии их очистки с большим объемом потребления этаноламинов. Однако, имеются дополнительные возможности покрытия потребностей абсорбентов за счет увеличения их абсорбционной емкости этаноламинов с добавкой активирующих комплексообразователей при эффективном регулировании сорбционных свойств абсорбционного раствора по кислым газам. В результате можно добиться высокого качества очистки природного газа. Несмотря на установленные фактические результаты по увеличению показателей сорбции кислых газов подобными композиционными абсорбентами, еще недостаточно изучены химизм процесса взаимодействия этаноламинов с активирующими добавками и механизм их влияния на сорбционную активность композиционных

абсорбентов по кислым газам. Сказанные проблемы требуют постановки вопроса фундаментальной работы, что является предметом дополнительного исследования.

В связи с этим необходимо разработать более новый способ получения абсорбента при выборе его качественного и количественного состава, который отвечал бы выше поставленным ему требованиям. Выбор качественного состава в определенной мере решается практически как у нас в стране, так и за рубежом. Свидетельством сказанному является изобилие аналогов абсорбента (в основном аминов). Конкретным прототипом предлагаемому нами способу получения композиционного абсорбентов является способ получения абсорбента «Укарсол» (США). Авторы не раскрыты, но основой его состава является метилдиэтаноламин (МДЭА). Однако, нам не известны активирующие добавки «Укарсола». При разработке состава и способа получения композиционного абсорбента, в основном, учитывали достигнутые высокие эксплуатационные показатели «Укарсола» при очистке высокосернистых газов:

- Абсорбционная емкость по кислым газам моль/моль – 0,50
- Степень очистки % - 95,5
- Чистота очищенного газа, мг/м³ - 18
- Температура абсорбции, °С - 40
- Температура десорбции, °С - 140
- Срок службы, час. - 800

Недостатками абсорбента «Укарсол» является:

- ограниченный срок службы;
- пенообразование;
- ограниченная сорбционная емкость;
- высокая потеря при особых динамических режимах процесса абсорбции;
- сравнительно низкая степень очистки природного газа.

В связи с вышеизложенным, нами разработан способ получения композиционного абсорбента в отличие от прототипа с новыми добавками в ДЭА, которые химически ассоциируются с компонентами абсорбента (вода, основа абсорбента и др.)

Пример: В 20 % водный раствор ДЭА добавляется 10 % полимола и 10% ЭГ смесь при 60°C перемешивается в реакторе с мешалкой в течении 30 мин., после прохождения раствора через фильтр абсорбент дозируется в абсорбционную установку для очистки природного газа от сероводорода, углекислых и отдельных серосодержащих легких углеводородов. Полученный композиционный абсорбционный раствор характеризуется следующими физико-химическими свойствами:

- Плотность, (d_4^{20}), г/см ³	-1,104 ;
- Содержание активных компонентов, %	- 25;
- рН раствора	- 10,3;
- Вязкость раствора (η), сПз	- 2,16
- Электропроводность (κ), см ⁻¹ Ом ⁻¹	-6,7 · 10 ⁻⁴

Характеристические (эксплуатационные) показатели с небольшими отклонениями соответствуют показателям абсорбционных растворов, используемых в производстве очистки природного газа.

Как видно из рисунка 5. абсорбционная емкость и селективность существенно отличается от известного абсорбента, т.е. в сторону их увеличения.

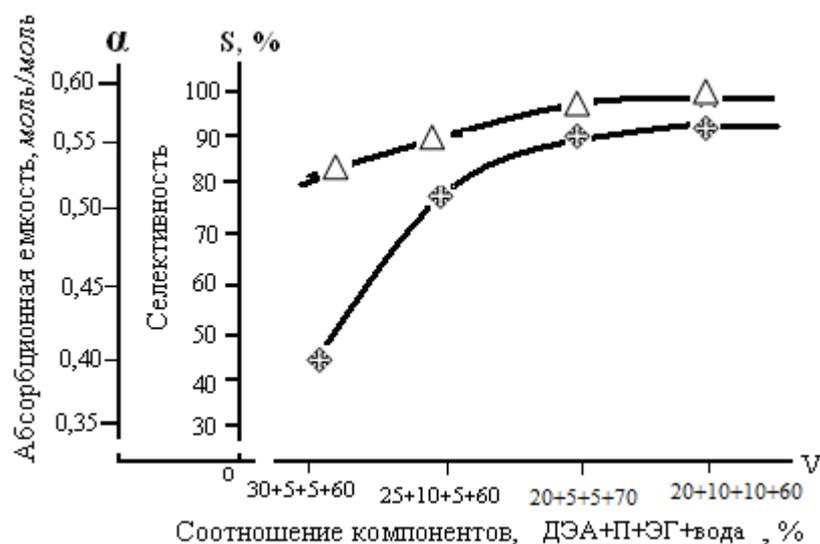


Рис. 5. Изменение показателей сорбции (V и S) кислых компонентов при различных соотношениях компонентов композиционного абсорбента.

✚-абсорбционная емкость, Δ -селективность

Оптимальными условиями абсорбции агрессивных компонентов композиционным абсорбентом, установленными на лабораторной установке, являются:

- температура абсорбции, $^{\circ}\text{C}$ 35-45
- время контакта газа, сек 1,2-1,8
- температура регенерации, $^{\circ}\text{C}$ 115-125
- абсорбционная емкость, моль/моль 0,50-0,55
- селективность абсорбента, % 96-98

Степень очистки определена по остаточному содержанию H_2S в очищенном природном газе (остаточное содержание H_2S -7-10 мг/м³)

Таким образом, с использованием композиционного абсорбента при очистке природного газа от кислых компонентов достигается увеличение абсорбционной емкости раствора на 0,15 моль/моль, и улучшаются параметры раствора (умеренное пенообразование, эффективная вязкость и др.).

По предварительным данным, полученным в лабораторных опытах по очистке газов от сероводорода и углекислоты с использованием композиционного абсорбента установлено, что абсорбционная емкость по

кислым газам увеличилась на 0,1-0,15 моль/моль. Сравнительно снизилось пенообразование ($h=1,0-1,5$ см), время жизни пены (0,5-1,0 сек. и тд), чистота очищенного газа по сероводороду снизилось на порядок –8 РРм и т.д.

Таким образом, в результате получения композиционного абсорбента и его эксплуатации в технологии очистки газов достигнуты сравнительно положительные результаты, что имеет существенный социально – экономический эффект.

ВЫВОДИ ПО ГЛАВЕ III

В третьей главе приведен подбор состава и свойств абсорбентов и выбор интенсивной технологии очистки природного газа от кислых компонентов и его описание. Даны сравнительные показатели очистки газа от кислых компонентов с этаноламинами и их композиции.

ГЛАВА IV. РАЗРАБОТКА ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА КОМПОЗИЦИОННЫМИ АБСОРБЕНТАМИ

Для опытно – промышленного освоения технологии очистки природного газа от кислых компонентов разработаны технологический регламент непрерывного получения активатора ПиЭГ и регламент процесса очистки природного газа композиционным абсорбентом. Потому как, в технологии очистки природного газа впервые используется композиционный абсорбент с активатором ПиЭГ, то представляет интерес определение эффективности этого технологического мероприятия. В связи с этим, ниже рассмотрим расчеты технико -экономических показателей вышеприведенных разработок.

Материальный баланс процесса. Учитывая установленные оптимальные условия работы композиционного абсорбента и его состава ДЭА:П:ЭГ:вода=20:10:10:60, были рассчитаны нормы расхода компонентов на соответствующие объемы очищаемого газа 70000 м³/час (табл. 1.) поступающих на аминовую установку УДГПЗ Мубарек.

Таблица 1.

Нормы расхода компонентов композиционного абсорбента

№	Наименование статей	Техническая характеристика	Ед. изм.	Расходы	
				годовой	На 1000 м ³ очищ. газа
1.	Диэтаноламин (ДЭА)	технический	т	20	1,02 x 10 ⁻⁴
2.	Этиленгликоль ГОСТ 19710-83	98 %	т	10	
3.	Полимол	98%	т	10	
4.	Уголь активированный	ГОСТ 20464-75	т	1	1,53 x 10 ⁻⁵
5.	Антивспениватель	Водная эмульсия КЭ-10-12: К %	кг	150	
6.	Электроэнергия	380 В.	Тыс. кВт.ч.	51,50 32,80	7,7x10 ⁻³ 4,46 x 10 ⁻³
1.	Пар насыщенный	P=0,06 МПа	МПа	2,30	3,25 x 10 ⁻⁴
2.	Вода обратная	T=30 ⁰ C T=12 ⁰ C	м ³	75	2.83 x 10 ⁻³

Расчеты по композиционному абсорбенту являются дополнением к регламенту процесса аминовой очистки газа, принятой ГАО «Узнефтьгаздобыча» в 2013 г. Основные показатели были заимствованы из действующей установки УДГПЗ Мубарек.

Кроме сказанных расходов на стоимость аминовой установки входят расходы на приобретение аппаратов, оборудования коммуникаций, емкостей и т.д. Так как для разрабатываемой технологии очистки природного газа композиционным абсорбентом является опытно – промышленная установка, в данном случае, выбор и подбор оборудования производится для одной нитки технологической схемы. Поэтому ниже приводим перечень наименования оборудования для компоновки опытно – промышленной установки очистки природного газа композиционным абсорбентом (таблица 2.).

Таблица 2.

Перечень оборудования технологического узла приготовления раствора активатора и режим их работы по технологическому циклу дозирования раствора в систему аминной очистки газа

№	Наименование оборудования и его марка	Установочная отметка по тех.узлу.	Потребность аппарата, шт.	Назначение аппарата по технологическому узлу и условия работы	Выпускной аттестат материала выработки аппарата (физико-химические свойства)	Цена ед.* оборудования, тыс.сум
1.	Мерник (стандартные), рабочий объем-3 м ³	На 3 ярусе эстакады	2	Для нормирования и подачи 40 % растворов аммиака и 37 % формальдегида	$\text{NH}_4\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 40% водный раствор с $d_4^{20} = 1.084\text{см}^3$, $P_{н.п.} = 85000 \text{ Па}$. $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ -37 % водный раствор: $d_4^{20} = 1.042\text{см}^3$	5000
2.	Смеситель (нестандартный) на 6 м ³	На 2 ярусе эстакады	1	Для смешивания реакционной смеси	Реакционная смесь-водный раствор $d_4^{20} = 1.092\text{см}^3$	3000
3.	Насос 2КЦ-2, 2 м ³ /ч	На 2 ярусе эстакады	2	Для циркуляции реакционного раствора	Реакционная смесь-водный раствор $d_4^{20} = 1.092\text{см}^3$	400
4.	Кристаллизатор (объем 10 м ³)	На отм. 0,00	1	Для кристаллизации ГМТА	ГМТА водный раствор	1500
5.	Сушилка с распылителями горячего воздуха, 5 м ³ /ч цикл	На отм. 0,00	1	Для выделения ГМТА	ГМТА (готовый продукт) $d_{насыт}^{20} = 910\text{кг} / \text{м}^3$;	4500

	типа				$\delta_{0,5\%}^{20} = 64,8н/м$	
Продолжение таблицы 4.2.						
6.	Весы	0,00 м	1	Взвешивание ГМТА. Производится в ручную в сутки 2-3 раза, ГМТА загружается в бункер шнекпитателя	ГМТА 96%, $d_4^{20} = 1,104, n_D^{20} = 1,4827$	500
7.	Шнек питатель	5,00 м	1	Умеренно подается ГМТА в смеситель	ГМТА 96%, $d_4^{20} = 1,104,$ $n_D^{20} = 1,4827$	2000
8.	Смеситель	3,00 м	1	Приготовление 25%-ный водного раствора ГМТА.	Водный раствор ГМТА	3000
9.	Расходомер	1,50 м	2	Регистрируется расход водного раствора ГМТА подаваемого в систему	Подвижный раствор	600
10.	Емкость для водного раствора ГМТА (нестандартный)	0,00 м	2	Для хранения водного раствора в нормальных условиях	Жидкость 40-450С	3000
11.	Насос 2КЦ-3	0,00 м	2	Дозирует в 20 % водный раствор ДЭА в систему аминовой очистки газа.	Раствор рН 9,2-11,0 40-450С	500

*Примечание: Из-за неустойчивого пенообразования на нестандартные оборудования, приведенные цены являются ориентировочными.

Таблица 3.

**Калькуляция себестоимости 1 т. 40%-ного водного раствора
композиционного абсорбента**

№	Статьи расхода	Ед.изм.	Цена тыс.сум.	Кол-во материалов т.	Сумма тыс.сум.
1.	Сырье и материалы				
	ДЭА	т.	7830	0,20	1,566
	ЭГ	т.	6090	0,10	0,609
	Полимог	т.	5680	0,10	0,568
	Вода	т.	0,828	0,60	0,497
2.	Энергетические расходы.				
	Электроэнергия	кВт/ч.	0,12	4	0,48
	Пар	т.	67	0,3	20,1
3.	Расходы производства:				
	Зарплата	Чел/ч.	1,0	5	5,0
	Амортизация	0,7 от себестоимости			20,17
4.	Цеховые расходы	20 % от § 3			4,035
5.	Заводские расходы	25 % от § 4			1,009
	Итого				55,285

Цены на товары были взяты стартовые, на начало 2013 год с введением валюты «сум» на все виды ценообразования. Как видно из результатов таблицы 3., себестоимость композиционного абсорбента оценена в размере 55,285 сум. Однако добавочные расходы ГПЗ по регламенту установки аминовой очистки должны входить соответственно в заводскую себестоимость УДГПЗ Мубарек. Здесь не учитываются отдельные расходные коэффициенты (коммерческий, НДС и др.).

Вышесказанное научно-техническое обоснование является основанием для подсчета технико-экономических показателей настоящей разработки. Причем социально-экономическая эффективность разработки складывается из следующих показателей:

- удлиняется срок службы абсорбционного раствора;
- улучшаются свойства раствора ДЭА с активатором (снижается вязкость и пенообразование, увеличивается абсорбционная емкость и т.д.);

- увеличивается производительность абсорбера и улучшается процесс десорбции кислых газов в десорбере;

- снижается степень коррозии металла аппаратуры от основного воздействия на них аминового раствора.

При этом покажем отдельные показатели преимущества прилагаемой технологии с применением активатора ПИЭГ в раствор ДЭА.

Учитывая полученные основные результаты изысканий по замене ДЭА на композиционный абсорбент ДЭА+ПИЭГ, достигнуты следующие положительные показатели в технологии очистки природного газа:

- рост селективности по сероводороду в 1,15 раза (т.е. селективность ДЭА - 89,4 %, а композиционного абсорбента – 96-98 %);

- рост срока службы в 1,25 раз (ДЭА работает 2 года, а композиции 2,5 года);

- снижение потерь в 1,5 раза (потери раствора ДЭА 25-30 т/год, а раствора композиционного абсорбента-10-15 т/год).

Приводим расчёт технико-экономических показателей настоящей разработки. При годовом одинаковом потреблении ДЭА и композиционного абсорбента 200 т/весь объем загрузки установки с учётом потерь общие затраты могут быть следующие:

$$1. V_{ДЭА} = 200 \cdot 2 \frac{20}{200} + 200 = 240 \text{ т},$$

где: 20 т/год потерь – ДЭА, 2 – год службы 20 % раствора ДЭА;

$$2. C_{ДЭА} = 240 \cdot 577650 = 138636000 \text{ сум},$$

где: цена 25 % раствора ДЭА = 577650 сум.,

$C_{ДЭА}$ – общая сумма затрат 25 % рабочего раствора, в сум.;

$$3. V_k = 200 \cdot 2,5 \frac{10}{200} + 200 = 225 \text{ т},$$

где: 10 т/г – потеря композиционного абсорбента, 2,5 – год службы его 25 % раствора.

$$4. C_{к.а.} = 225 \cdot 55285 = 12439125 \text{ сум},$$

где: цена 40 % композиционного раствора = 55285 сум.,

$C_{к.а.}$ – общая сумма затрат 40% композиционного раствора, в сум.

Однако, рабочий раствор ДЭА работает 2 года, а с композиционными абсорбентами раствор работает 2,5 г. С учетом коэффициента роста: $\frac{2,5}{2} = 1,25$ можно рассчитать затраты в случае использования в течение 2,5 лет раствора ДЭА, т.е.:

$$G = 240 \cdot 1,25 = 300,0 \text{ т, что обходится в сум.:}$$

$$C_{ДЭА} = 300,0 \cdot 56009 = 16802700 \text{ сум.}$$

Отсюда, ориентировочная экономическая эффективность за 2,5 года службы композиционного раствора вместе с 40% ДЭА оценивается:

$$\mathcal{E}_{эф.} = 16802700 - 12439125 = 4363575 \text{ сум. (цены указаны по 1.03.2013 г.).}$$

Из выше изложенного вытекают следующие рекомендации:

– разработка технико-производственной документации технического задания и проекта технико-экономического обоснования получения активатора и применения его в производстве для очистки природного газа;

– для удовлетворения спроса отраслей экономики страны и, в частности, УДГПЗ Мубарек в качестве активатора необходимо освоение вышеприведенной непрерывной технологии получения полимола и этиленгликоля в ПО «Навои азот»;

– опытно-промышленное освоение технологии очистки природного газа с композиционным абсорбентом на УДГПЗ Мубарек.

ВЫВОДИ ПО ГЛАВЕ IV

Произведены расчеты оптимизации эффективного соотношения активатора с ДЭА, при котором достигнуто увеличение сорбционной емкости абсорбента на 1,25 раза и снижение его потерь на 1,15 раза. Предварительными расчетами показано, что применение нового композиционного раствора при очистке природного газа позволяет получить экономическую эффективность более 4 млн. сум в одном цехе производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан и предложен для очистки природного газа от агрессивных включений новый композиционный абсорбент, состоящий из бинарной смеси растворов ДЭА и его активатора ПиЭГ. По сравнению с действующим абсорбентом-раствором ДЭА, композиционный абсорбент имеет на 0,15 моль/моль большую сорбционную ёмкость, уменьшает потери сорбента, увеличивает селективность абсорбционного раствора к H_2S и CO_2 до 98 % масс.

2. Установлено, что в процессе активации ДЭА активатором происходит депротонизация гидроксильных групп ДЭА за счет перехода их протонов, что приводит к усилению основных свойств аминогрупп.

3. В композиционных абсорбентах активатор регулирует коллоидно-химические свойства дисперсной системы «газ-жидкость» в процессе очистки газа, что существенно для процесса хемосорбции сорбентом агрессивных газов.

4. Произведены расчеты оптимизации эффективного соотношения активатора к ДЭА, при котором достигнуто увеличение сорбционной емкости абсорбента на 1,25 раза и снижение его потерь на 1,15 раза.

5. Предварительными расчетами показано, что применение нового композиционного раствора при очистке природного газа позволяет получить экономическую эффективность более 4 млн. сум в одном цехе производства.

СПИСОК ИСПОЛЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А. Каримов Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана. Ташкент, Узбекистан, 2000, 48с.
2. Доклад Президента республики Узбекистан Ислама Каримова на заседании кабинета министров, посвященном итогам социально-экономического развития в 2013 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2014 год. http://www.press-service.uz/ru/news/show/main/doklad_prezidenta_respubliki_uzbekist_4/
3. Кисленько Н.Н., Алексеев С.З., Степанюк В.А. Прибыль в два раза выше. Газопереработки в России состояние и перспективы развития.// Нефтегазовая вертикаль.-Москва, 1998. № 1.-С.60-62.
4. Азамов А.С. Резервы и возможности развития нефтегазового комплекса Республики Узбекистан // «Узбекистон нефт ва газ» журналы-Ташкент, 2000. № 4 С. 4-5.
5. Мурин В.И., Кисленко Н.Н. Перспективы переработки природных газов. Повышение эффективности процессов переработки газов и газового конденсата. Сб.научных трудов -.:ВИНИГАЗ.-1995., С.3-6.
6. Кемпбел Д.М. Очистка и переработка природных газов.-М.: Недра, 1977. – 350 с.
7. Бекиров Т.М. Первичная переработка природных газов. -М.: Химия, 1987, 256 с.
8. Справочник азотчика. - М.: Химия, 1986.-341 с.
9. Балыбердина И.Т. Физические методы переработки и использование газа.-Москва: Недра, 1988.-248 с.
10. Справочник Современных процессов переработки газов // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом.- Москва, 1988.-№4-С.102-122.
11. Очистка газа от сернистых соединений с использованием различных абсорбентов (раздел II). Энергосберегающие технологии при переработке газа и газового конденсата. Аналитич.альбом. Под ред. А.И.Гриценко.-М.:ВНИИГаз.-1996. С.27-49.
12. Методические указания по нормированию расходов аминов в процессах сероочистки газов. ВНИИГазпром.-Москва, 1990.124 с.
13. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза.- Москва, Химия, 1981. - 605 с.
14. Афанасьев А.И. Применение МДЭА для очистки природного газа // Газовая промышленность.-Москва, 1986. № 4 С.20.
15. Фахриев А.М., Фахриев Р.А. Способ очистки природного газа от сероводорода Пат. 2179475 Россия, МПК7 В 01 D53/4 ГУП ВНИИ углеводород сырья. № 98104523/12; 2002.
16. Очистка природного газа алканолaminaми от сероводорода, диоксида углерода и других примесей / Алексеев С.З., Афанасьев А.И., Кисленько Н.Н., Каренов К.Д. - М.: ИРЦ Газпром.1999. 42 с.

17. Грунвальд В.А. Технология газовой серы.- Москва: Химия, 1992.-292 с.
18. Аброев Б.О., Исматов Д.Н., Алимов А.А. Очистка сырого газа на аминовой установке ШГХК путём замены рабочего раствора ДЭА на МДЭА// Труды научно-технической конференции «ТКТИ-2005» Том 1. –Ташкент, 2005 С. 26-28.
19. В.М.Стрючков, А.И.Афанасев, Ю.Ф.Вышеславцев и др. - Научно-технические достижения в области сероочистки газа М.:ВНИИЭгазпром.1988.-30 с. Обз.информ.Сер.:Подготовка и переработка газа и газового конденсата.-Вып.6.
20. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. -Москва: Недра, 1980. - С. 124-145.
21. Афанасьев А.И. Повышение эффективности абсорбционных процессов сероочистки газов. // Газовая промышленность.-1996.-№5.-С.52-53.
22. А.И.Афанасьев, В.М.Стрючков, Н.И.Подлегаев и др.-Технология переработки сернистого природного газа. Справочник. М.:Недра.-1993.– 153 с.
23. Kohl A.L., Riesenfeld F.C. Gas Purification,, 4th Ed. -Houston: Gulf Publishing. - 1985. - 427 p.
24. Дубальская Э.Н. Очистка отходящих газов. – Москва: ПИК ВИНТИ, 1991.-100 с.
25. Проблемный информационный сборник. Постоянная рубрика. Прогрессивная техника и технология. « Методы очистки природного газа справочно-информационное обслуживание. ВНИИГАЗПРОМ выпуск № 2. - Москва. 1988 г. 18 С.
26. Sigmund P.W., Butwell K.F., Wussler A.J./ HS process removes H₂S selectively// Hydrocarbon Processing.-1981.-V.60.-№ 5.-P.118-124
27. Riesenfeld F.C., Brocjjff J.C. Tertiary ethanalamines more economical for removal of H₂S and CO₂ // Oil & Gas J.-1986-V.84.-№39.-p.61-65
28. Мирзаев А.Г. «Узбекистоннинг Бухоро-Карши худудидан газ казиб олинадиган корхоналарда газларнинг сифатини ошириш муаммолари тугрисида // БухООЕСИ, магстрларнинг иккинчи анжумани тезислари. Бухоро., 2002. с.12.
29. Kennard M.L., Meisen A. Control DEA Degradation. Hydrocarbon Processing.-1980.-V.60.- № 4- P.103-106
30. Blanc C., Elgue J., Lalleman F. MDEA Process selects H₂S. Hydrocarbon Processing.-1981.-V.60.- 8- P.111-116
31. Astarita G. Savage D.W., Bisio A. Gas Nreating with Chemical Solvents.- New York: Wiley,1985.-342 p.
32. Отчет о НИР «Исследовать и разработать процесс очистки природного газа от соединений серы с применением нового абсорбента на основе модифицированного алканолamina», Гос.регистр. 01890 062676 Баку. ВНИПИГАЗ.-М.:1991 68 с.
33. Грищенко А.Н., Галанин И.А., Зиновьева Л.М., Мурин В.И. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых

- месторождений / - М.: Недра, 1980.- 268 с
34. Отчет о НИР «Процессы газопереработки и химического превращения газоконденсата». Институт Химии Ан.РУз., Гос.регистр. 01.91. 0040686.- Ташкент. 1982 г. 47 с.
 35. Присчанов Г.П., Кравец П.Д. Исследование комплексных абсорбентов. // Нефтяная, газовая и угольная промышленность.-Москва, 1981.-№ 14.- с.32-34
 36. Rosati D. and Weizmann J.A. «UOP Butaner process», Handbook of Petroleum Refining Processes, Robert A., Meyers Ed. McGraw- Hill Book Co, New-York.-4. 1986 y. 348 p.
 37. Салимов З.С., Батаев В.В. Повышение эффективности адсорбционной очистки газовых выбросов. - Ташкент: Фан, 1992. 96 с.
 38. Тураев Т.Б., Алимов А.А. Кинетика и химизм абсорбции кислых газов растворами композиции аминов // Кимё ва Киме технологияси - Ташкент:-2005, № 4. с. 70-72.
 39. С.Ф. Гудков, Ф.М. Пехота, Е.Н. Туревский и др. Технический прогресс в области очистки природного газа и сжиженных углеводородов от сераорганических соединений / ВНИИЭНГазпром, 1975.
 40. Кемпбел Д.М. «Очистка и переработка природных газов». Недра 1977. С.268
 41. Стрючков, Подлетав, В.Ю. Николаев и др.О целесообразности применения диэтанолamina для очистки природного газа от H_2S и CO_2 на Мубарекском ГПЗ. Отчет. Москва.1986. С.86
 42. Семенова Т.А., Лейгас И.А., Аксельрод Ю.В. «Очистка технологических газов», издание 2-ое, М. Химия 1977 г. С. 358
 43. Кузьменко Н.М. Афанасьев Ю.М., Фролов Г.С. «Очистка природного газа от сернистых соединений». М., ЦИНТИХимнефтемаш, 1980г.
 44. А.А. Анисонян, В.И. Мурзин и др. Очистка малосернистого газа с высоким содержанием CO_2 от H_2S раствором карбоната калия»,— Экспресс информация.
 45. Авт. А.А. Согомоянц, Е.К. Борисенко, Г.М. Карпенко и др. Современная тенденция и развитие технологии переработки газа. ВНИОЭНГ, 1977.
 46. Гриценко А.И., Бекиров Т.М. и др. Опыт эксплуатации установок очистки газов от кислых компонентов на ОГПЗ и МПЗ. Москва, ВНИИЭНГзпром, 1979,58 с
 47. Мишин В.М., Афанасьев А.И. Оператор по переработке сернистого природного газа, М. Недра, 1987,132 с.
 48. Dow Chemical Company. Информация по обращению с диэтанолaminом, 1986, 5с.
 49. Алексеева С.З., Афанасьев А.И. и др. Очистка природного газа алканолaminaми от сероводорода, диоксида углерода и других примесей.//М.: ОАО «Газпром» 1999, С.42
 50. Алимов А.А., Фатихова Э.В. Активирование абсорбционных растворов для очистки природного газа от кислых компонентов. // Узб.хим.ж, 1994,

№ 5, С. 31-33

51. Метилдиэтаноламин технический. Технические условия ТУ-6-02-889-86, 1986, 18 с
52. Шкляр Р.Л. Стрючков В.М., Афанасьев А.И. Предельное насыщение растворов этаноламинов при одновременной абсорбции H_2S и CO_2 – Газовая промышленность, Москва, 1982, № 10 29 с.
53. Володин Н.И., Брандт Б.Б. Математическая модель процесса десорбции CO_2 из водного раствора МЭА _ ТОХТ, 1982 №6. т.ХУТ
54. Очистка технологических газов. Под редакцией Т.А. Семеновой и Л. Лейтса. Химия. 1977, 488 с
55. Балыбердина И.Т. Физические методы переработки и использование газа. М. Недра, 1988, 240 с.
56. Г.Р. Деви, Р. Зундерман, С.Т. Донелли и др. Увеличение мощности установки по очистке газа. Нефть и газ и нефтехимия за рубежом. – 1984. - №5 – с. 31-94.

ПРИЛОЖЕНИЕ

МАҲАЛЛИЙ ХОМ АШЁЛАР АСОСИДА АКТИВЛАНТИРИЛГАН АБСОРБЕНТЛАР ОЛИШ ВА УЛАРНИ ХОССАЛАРИНИ ҲАМДА H_2S ЮТИШ ЖАРАЁНИ ЎРГАНИШ.

Магистрантлар: Калекеев К. (ҚМУ), Садыкова С., Толипов М(ТКТИ).

Илмий раҳбар: т.ф.н.Тўраев Т.Б., доц.Тиллашайхов М.

Ўзбекистон республикаси табиий газ қазиб олиш ва уни қайта ишлаш бўйича дунёдаги етакчи ўринларни эгаллаб келмоқда. Мустақилликка эришганимиздан кейин табиий газлардан кимё саноати учун хом ашё сифатида фойдаланиш кенг йўлга қўйилди. Жумладан Шўртан газ кимё мажмуасини ишга тушурилиши натижасида Ўзбекистонда полиэтилен ишлаб чиқарилишни кенг йўлга қўйилиши ички бозорни халқ хўжалиги маҳсулотлари билан таъминлаш билан бирга, ҳорижга ҳам экспорт қилиш имконини берди. Қарақлпоғистон республикасида қурилиши бошланган “Uz_Kor Gas Chemical” қўшма корхонасини қурилиши лойиҳалаштирилиши ва бунинг натижасида табиий газдан 25 турга яқин маҳсулот олиниши табиий газларни заҳарли бирикмалардан тозалашга бўлган талабни янада оширди.

Бизга маълумки, табиий газлардан этан-этилен, пропан-пропилен фракцияларини ажратиш, метанни конверциялаб суний ёқилғи олиш каби жараёнларни амалга ошириш учун биринчи навбатда газларни заҳарли бирикмалардан (H_2S , CO_2 , COS , CS_2) тозалаш муҳим аҳамиятга эга. Бунинг учун табиий газлар заҳарли бирикмалардан тозалашни саноатда кўп тарқалган икки хил усули: абсорбцион ва адсорбцион усуллари бўлиб, булардан энг самаралиси абсорбцион жараёндир. Абсорбцион жараёнда абсорбентлар сифатида диэтанолламин (ДЭА), метилдиэтанолламин (МДЭА) ва бошқа этанолламинларнинг (ЭА) 25-40% эритмалари ишлатилади. Лекин абсорбцион усулни саноатда ишлатилиши газ тозалаш жараёнидаги барча муаммоларни тўла ечиб бергани йўқ. Унинг ўзига хос камчиликлари бўлиб, булар: абсорбентларнинг рН (9.8) ва абсорбцион ҳажмини кичиклиги (0,4-0,45 мол/мол) ҳамда қовушқоқлиги, кўпириши юқорилигидир[1]. Шу билан бирга катта муаммолардан бири бу абсорбцион жараёнда ишлатиладиган ЭА четда олиб келинишидир.

Юқоридагилардан келиб чиқиб, ишнинг асосий мақсади қилиб, четдан олиб келинаётган ЭАларнинг маълум қисмини маҳаллий хом ашёлар асосида олинган қўшимчаларбилан алмаштириб, уларнинг ишчи хоссаларини яхшилашдан иборат.

Бундай қўшимчалар сирасига кўп амин функционал гуруҳига эга бўлган моддалар гексаметилендиамин (ГМДА), гексаметилентетрамин (ГМТА), полиамин (ПА) ва бошқалар киради. Келтирилган қўшимчаларни 5-10 % ДЭА ёки МДЭА билан алмаштириб композицион эритма ҳосил қилинади.

Табиий газларни заҳарли бирикмалардан тозалашда аминли эритмаларнинг қиёсий таққослаш кўрсаткичлари

№	Аминоспиртлар ва азотли активаторлар	Абсорбцион эритмаларнинг концентрацияси %	Абсорбцион ҳажм моль/моль	Заҳарли бирикмаларга нисбатан танланувчанлиги, %	Газларни Н ₂ Сдан тозаланганлик даражаси мг/м ³
1	Диэтаноламин	25	0,40	92,0	20
	Метилдиэтаноламин	30	0,45	96,5	18
2	Диизопропаноламин	30	0,40	87,4	24
	Гексаметилендиамин	25	0,35	82,8	26
5	Гексаметилентетрамин	25	0,45	96,0	18

1-жадвалдан кўриниб турибдики, аминлар ва активаторларнинг заҳарли газларни абсорбциялаш кўрсаткичлари бир хил шароитда ва концентрацияда қўлланилишига қарамай, маълум даражада фарқланди. Бунда композитлар нисбатан анча яхши натижаларни берди, лекин республикада аминларнинг ишлаб чиқариш саноатининг мавжуд эмаслиги сабабли уларнинг қўлланилишини қийинлаштиради. Шунинг учун олдимиздаги муҳим вазифалардан бири бу ўзимизда ишлаб чиқариш имкони бўлган азотли бирикмалар ишлаб чиқиш ва уларни газ тозалаш жараёнида қўллашдир. Изланишлар натижасида абсорбентларнинг хоссаларига ГМТА анча яқинлигига аниқланди. Бундан ташқари ГМТА полимерлар ва коррозия ингибиторлари сифатида ҳам ишлатилиши технологик қурилмаларни коррозияланишдан сақлаб, ишлаш муддатини узайтириши ҳам аниқланди[2].

Шундан келиб чиқиб, ДЭАнинг 20 % эритмасига 5% ГМТА қўшиш натижасида абсорбцион эритманинг хоссалари ўзгартирилди. Уларнинг физик-кимёвий хоссалари қуйидаги кўрсаткичларга эга бўлди:

2-жадвал

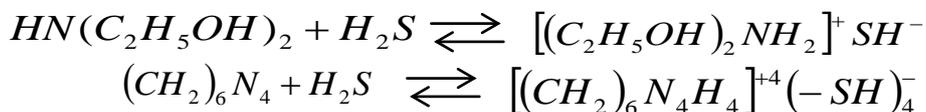
Активлантирилган абсорбентнинг физик-кимёвий хоссалари

Эритманинг таркиби, ДЭА+ГМТА+сув. %	Абсорбцион эритманинг хоссаси					
	рН	d_4^{20} г/см ³	η сПз	δ дин/см	h мм	τ сек
25+0+75	9,8	1,098	3,62	68,86	18	20
20+5+75	10,3	1,104	2,16	70,80	15	15
15+10+75	10,4	1,116	1,94	71,18	16	17
15+15+70	10,5	1,129	173	71,37	16	17

2-жадвалдан кўриниб турибдики ДЭА эритмасига ГМТА қўшиб бориш жараёнида активаторнинг концентрацияси ошган сари, абсорбцион

эритманинг рН ва сирт таранглиги ортиб, қовушқоқлиги, кўпириш баландлиги ва унинг турғунлик вақти камайган.

Бу эритмадан катта хажмда юкори диффузион режимда тозлаланувчи табиий газ оқиб ўтиш жараёнида водород сульфиди хамда углерод - IV - оксидининг хемосорбцияланиши куйидаги реакция хисобига кечади:



Маълумки кўшимча ГМТА ни водород сульфидини сорбцион хоссага эгаллиги бўлса, иккинчидан у ДЭА эритмасида хемосорбцияланувчи моддлар диссоциациясини бошқаради, бу эритманинг электр ўтказувчанлигининг ошганлиги хисобидан содир бўлади деб изохлаша бўлади.

Айтилган композицион абсорбентни 40 % ли эритмаси кам олтингугуртли газларда (водород сульфиди -0,3 % ва углерод - IV - оксиди 2,5 %) синаб кўрилганда унинг куйидаги кўрсаткичлари афзал бўлгани кузатилади:

Захарли газларни ютилиши, %	96,5 %
Абсорбентнинг абсорбцион хажми, моль/моль	0,54 %
Абсорбентнинг захарли газларга фаоллиги, %	99,0 %
Водород сульфиди-газини ютилиши тезлиги, сек ⁻¹	0,07
Тозаланган газнинг, тозалик даражаси, ppm/м ³	120

Фойдаланилган адабиётлар

1. Бекиров Т.М. Первичная переработка природного газа.//М.: Химия, 1987, С.287.
2. Алимов А.А., Фатихова Э.В. Активированные абсорбционных растворов для очистки природного газа от кислых компонентов. // Узб.хим.ж, 1994, № 5, С. 31-33.