

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА

На правах рукописи
УДК: 665.5

РАХМАНБЕРДИЕВ НОДИР ТОХИР УГЛИ

Усовершенствование технологии аминовой очистки серосодержащих газов
получаемых в процессе гидроочистки бензина.

ДИССЕРТАЦИОННАЯ РАБОТА
на соискание ученой степени магистра
по специальности 5А 522503 Процессы аппараты переработки нефти и газа

Научный руководитель,
к.х.н.

Игамкулова Н.А.

Представлено к защите на основании
решения заседания кафедры
«Химическая технология переработки нефти
и газа» №_____ от “_____” 2013 года
Заведующий кафедрой, к.х.н., старший
преподаватель

Зиядуллаев О.Э.

Допущен к защите

«_____» _____ 2013 г.
Начальник отдела
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухамедов К.Г.

ТАШКЕНТ-2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
I 1. Характеристика основных аппаратов и оборудования установок в газоперерабатывающей промышленности.....	6
I.2. Контрольно – измерительные приборы.....	18
ГЛАВА II. АМИНОВАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ.....	26
II.1. Очистка газов водными растворами моноэтаноламина.....	26
II.2. Очистка газов водными растворами диэтаноламина.....	32
II.3. Очистка газов водными растворами дигликолямина.....	48
II.4. Очистка газов водными растворами метилдиэтаноламина.....	41
ГЛАВА III. СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ.....	45
III.1. Основные реакции, протекающие при гидроочистке бензинов.....	45
III.2. Классификация сернистых газов и процессов их очистки.....	47
III.3. Выбор поглотителей и технологических схем процессов очистки от сернистых соединений.....	50
ГЛАВА IV. ОЧИСТКА РАСТВОРОВ АМИНОВ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ.....	61
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	68
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	73

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. С целью активного претворения в жизнь антикризисных мер, предусмотренных в книге Президента Республики Узбекистан И.А. Каримова «Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» необходимо принять новые подходы к разработке современных технологий и их модернизации для получения различных нефтепродуктов высокого качества, отвечающих мировым стандартам, импортзамещению и конкурентоспособных на внешнем рынке [1].

Природные и искусственные газы являются основой сырьевой и топливной базой народного хозяйства страны и их добыча и производство увеличивается в крупном масштабе. Газы находят большое применение в нефтяной промышленности для производства высококачественных моторных топлив, в химической промышленности для производства этиленового спирта, синтетических каучуков, пластмасс, моющих средств и других химических соединений и препаратов.

В процессе гидроочистки топливных фракций с целью улучшения их качества удаляются такие нежелательные компоненты, как сера, азот, кислород, металлоорганические соединения и смолистые вещества, непредельные соединения.

Гидроочистку и гидрообессеривание бензиновых фракций проводят с целью подготовки сырья для установки каталитического риформинга. Такая предварительная обработка способствует улучшению некоторых важных показателей процесса риформинга – глубины ароматизации сырья, повышению октанового числа получаемого бензина, а также увеличению срока службы катализатора.

Для очистки углеводородных газов от сероводорода наибольшее распространение получила аминовая очистка. В настоящее время разрабатываются и другие химические поглотители для этих случаев.

В связи с вышеизложенным усовершенствование технологии аминовой очистки серосодержащих газов, получаемых в процессе гидроочистки бензина, является актуальным и чему посвящена настоящая магистерская диссертация.

Цель и задачи работы: Усовершенствование технологии аминовой очистки серосодержащих газов, получаемых в процессе гидроочистки бензина.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

- на основе анализа работ отечественных и зарубежных авторов, а также данных из Интернета составить обстоятельный литературный обзор о современном состоянии газоперерабатывающей промышленности по этому вопросу;
- определить сущность процессов очистки газов с помощью химических и физических поглотителей и выявить оптимальный вариант очистки;
- охарактеризовать основные аппараты и оборудование установок газоперерабатывающей промышленности, а также контрольно – измерительные приборы;
- выявленные условия очистки серосодержащих газов водными растворами аминов на компактных и гибких при эксплуатации по отношению к изменением состава и количества очищаемого газа рассмотреть на одном из местных газоперерабатывающих заводах;
- охарактеризовать сернистые соединения гидроочистки бензинов и показать их классификацию, а также основные реакции, протекающие в этом процессе;
- рассмотреть предлагаемые современные амины для избирательного извлечения серосодержащих газов, указать их преимущество и недостатки. При этом учесть такие факторы, как состав, сырье, область применения, наличие и доступность самого поглотителя, способ и технологическую схему очистки газа, концентрация в сырьевом газе серосодержащих и сераорганических соединений.

Научная новизна. Рассмотрены различные варианты процесса очистки серосодержащих газов, получаемых в процессе гидроочистки бензина. При этом рассматривались не только используемые на газоперерабатывающих заводах способы и технологические схемы очистки газов, а также альтернативные варианты. Показаны преимущества и недостатки всех вышеперечисленных способов очистки.

Показано, что реакции гидрирования идет с выделением тепла, но поскольку суммарный тепловой эффект процесса невелик (20 – 87 кДж/кг сырья) гидроочистка бензиновых фракций не сопровождается значительным повышением температуры в реакторе: на входе в него составляет 330 – 350°C, на выходе 370 – 380°C.

Практическая ценность работы. Рассмотрев варианты процесса очистки газа растворами аминов показано, что наиболее широко применяемым является вариант аминовой очистки газа с разделенными потоками подачи раствора, а также вариант аминовой очистки газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 – х глав, заключения (основные выводы), списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 71 страницах компьютерного текста, включает 12 таблиц и 18 рисунков. Список использованной литературы состоит из 63 наименований.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. Характеристика основных аппаратов и оборудование установки в газоперерабатывающей промышленности

Компрессоры, применяемые в газоперерабатывающей промышленности, в основном предназначены для сжатия газа до определенного давления и выталкивания его в газопровод к потребителю в нашем случае – на абсорбционную установку [2].

В настоящее время применяются четыре типа компрессоров: 1) горизонтальные, 2) вертикальные, 3) угловые с вертикальным расположением цилиндров и 4) угловые с V – образным расположением цилиндров (рис.1.1.1а.).

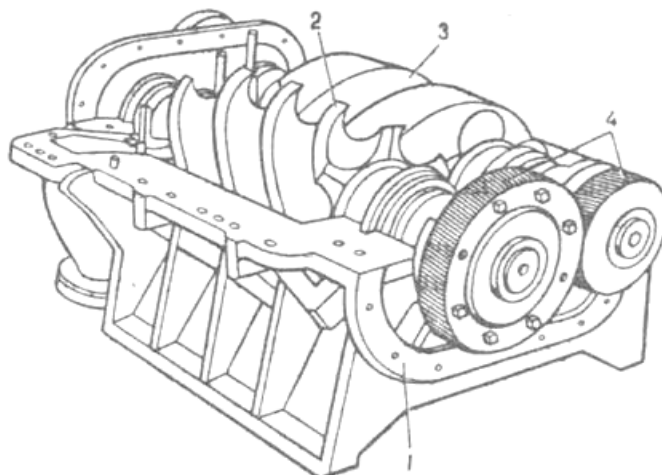


Рис.1.1.1а. Винтовой компрессор.

Во всех четырех типах газомоторы соединены с компрессорами и составляют в месте один агрегат – газомоторкомпрессор. Компрессор угловой с V–образным расположением цилиндров нашел большое применение на газоперерабатывающих заводах, так как V–образное расположение цилиндров угловых компрессоров благоприятно отражается на уравновешенности машин и поэтому здесь не требуется большого фундамента, как у вертикальных компрессоров [3]. Компрессоры бывают одно–, двух– и более ступенчатые.

Кроме того, компрессоры различаются по производительности, которая определяется по пропускной способности первой ступени. С увеличением

размеров I ступени и повышением давления всасывания производительность компрессора увеличивается (на рис.1.1.2. дана графическая зависимость производительности от давления).

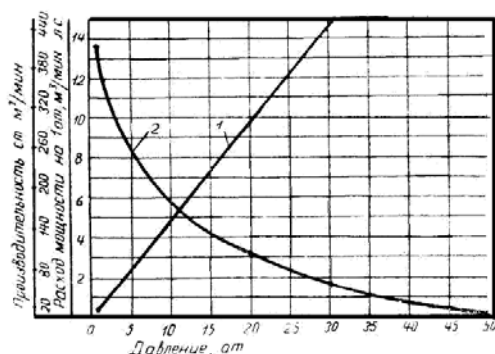


Рис.1.1.2. Зависимость производительности от давления

1– производительность; 2– расход мощности

Однако увеличение размеров I ступени и давления всасывания допускается до определенного предела. Слишком высокое давление на I ступени уменьшает производительность компрессора по перекачиваемому газу, так как после I ступени из сжатого газа выделяется конденсат и уменьшается общее количество газа [4].

Характеристики углового компрессора с V – образным расположением цилиндров.

Таблица 1.1.1

Характеристика	Марка компрессора	
	8 ГК– 2 1/26	Ингерсолранд
Производительность м ³ /мин	22–56	32
Рабочее давление, ат		
I ступени	5	5
II ступени	26	23
Число оборотов вала об/мин	350	250
Мощность по валу, л.с.	300	300
Количество тактов	4	4
Число цилиндров	8	8
Давление топливного газа, ат	0,8 – 1,0	0,8 – 1,0
Расход топлива, м ³ /л с.-ч	0,3 – 0,35	0,3
Диаметр цилиндров, мм		
I ступени	365	420
II ступени	180	200

Насосы. Насосы осуществляют перекачку – перемещение жидкостей. По принципу действия насосы делятся на поршневые, центробежные и роторные. В нефтяной и газовой промышленности нашли широкое применение поршневые и центробежные насосы. По условиям работы технологические насосы делятся на «холодные», «горячие», для перекачки реагентов и т.д.

Поршневые насосы. Поршневые насосы применяются в тех случаях, когда требуется сравнительно небольшая производительность. Максимальная производительность их порядка $100 - 120 \text{ м}^3/\text{час}$. Подача жидкости в этих насосах происходит за счет поступательно-возвратного движения поршня. Эти насосы могут работать при перекачке как вязких, так и маловязких нефтепродуктов [5–7].

Общий вид парового поршневого одноцилиндрового насоса представлен на рис.1.1.2а.

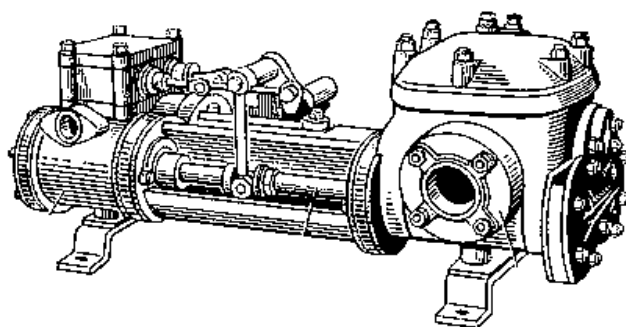


Рис.1.1.2а. Паровой насос СЛ–1

Основные преимущества парового насоса следующие.

- 1) высокий коэффициент полезного действия (к.п.д.), превышающий на 10 – 12% к.п.д. центробежного насоса;
- 2) гораздо лучше забирает жидкость с уровня, расположенного ниже насоса, т.е. всасывающая способность его лучше, чем центробежного.

Наряду с этим имеются и недостатки:

- 1) малая производительность, неравномерная подача жидкости в трубопровод (особенно у однопоршневых);

2) большой расход металла на изготовление насоса и т.д.

Характеристика некоторых типов насосов, применяемых в нефтяной промышленности.

Таблица 1.1.2

Марка насоса	Производительность $\text{м}^3/\text{час}$	Условное давление, ат	Число оборотов в минуту	Мощность двигателя	Ход поршня, мм	Рабочее давление пара, ат
4НК–5Х1	50	25	2950	18 кВт	—	—
4НГ–5Х2	44	11,0	2950	24 кВт	—	—
5НГ–5Х2	60	25,0	2950	50 кВт	—	—
5НГК–5Х1			2950	35 кВт	—	—
6НГ–7Х2	120	18,0	2950	90 кВт	—	—
8НГД–6Х1	160	10,0	2950	90 кВт	250	—
НПН–3	11–12	2,0	—	22 л.с.		12/0,2
НПНС	56–112	25,0	—	65 л.с.		12/4
СЛ–1	3–7,5	40,0	—	24 л.с.		12/0,2
ПНС	14–28	40,0	—	45 л.с.	450	12/0,2
МПИ–4	28	20,0	—	60 л.с.	305	12/0,2
4ПГ	36–65	20,0	—	64 л.с.	350	8,5/0,2

Примечание: Марка поршневых насосов расшифровывается следующим образом:

Первая цифра – диаметр всасывающего патрубка, мм уменьшенный в 25 раз и округленный; вторая цифра – коэффициент быстроходности, уменьшенный в 10 раз и округленный; третья цифра – число ступеней.

Основные буквы: Н – нефтяной, Г – горячий, Д – первое рабочее колесо двухстороннего входа, К – кислотный С – для окисляемых газов.

Обслуживание паровых насосов имеет свои особенности. Перед пуском насоса обслуживающий персонал должен произвести следующие операции. Во избежание гидравлических стуков в горячей части насоса необходимо постепенно ее нагреть, для чего открывают спускные ventили у горячей части, приоткрывают паровой ventиль на 2 – 3 оборота и ожидают выхода сухого пара из спускного ventиля горячей части насоса. Продувают масленку от конденсата и наливают в нее масло. Трущиеся части насоса смазывают,

открывают все задвижки на выкиде насоса и приемные задвижки, продувают насос от накопившихся паров и газов. Затем закрывают спускные паровые вентили и постепенно прибавляют расход пара. Регулируя ходы поршня насоса, следят за показаниями манометра

В случае обнаружения неполадок останавливают насос и ликвидируют их. Если насос перекачивает жидкие газы, приемную задвижку необходимо открывать полностью во избежание накопления на приеме паров углеводородов.

Центробежные насосы. В центробежных насосах подача жидкости происходит за счет быстро вращающихся лопаток рабочего колеса [8,9].

Производительность этих насосов доходит до $4000 \text{ м}^3/\text{час}$, а создаваемое давление не превышает 60 – 70 ат.

Преимущества этих насосов следующие:

- 1) большая производительность; плавная и равномерная подача жидкости в систему;
- 2) на изготовление этих насосов требуется меньше металла они компактны и требуют значительно меньшего ухода;
- 3) допускают работу с жидкостями, с загрязненными механическими примесями, которые нельзя откачивать паровыми насосами, так как в этом случае цилиндр парового насоса быстро выходит из строя.

В качестве привода центробежных насосов в настоящее время применяют почти исключительно электродвигатели и паровые турбины.

На рис.1.1.2б. показан центробежный насос с паровой турбиной. Перед пуском ротор центробежного насоса необходимо не сколько раз повернуть от руки, чтобы убедиться что вал насоса вращается свободно. Затем надо проверить сальниковые уплотнения, смазать их и установить циркуляцию уплотняющей жидкости, отрегулировать охлаждение сальников, проверить наличие масла в подшипниках насоса и мотора. После этого открывают приемную задвижку. Электромотор или паротурбина включается при закрытой задвижке на выкиде насоса. Но мотор при закрытой задвижке

должен работать не больше 2 – 3 минут, так как обмотки мотора могут перегореть. При этом следят за повышением давления на выкиде. После установления определенного давления постепенно открывают выкидную задвижку и устанавливают нормальное давление. Производительность насоса обычно регулируется выкидной задвижкой.

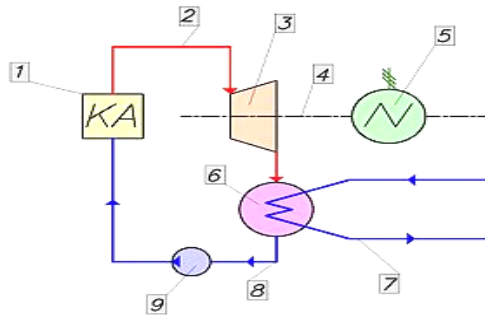


Рис.1.1.2б. Кинематическая схема паровой турбины марки ПТ-40

1 – котельный агрегат; 2 – паропровод; 3 – ЦВД паровой турбины; 4 – вал; 5 – электрический генератор; 6 – подогреватель; 7,8 – трубопровод; 9 – насос.

Абсорбер. Абсорбер – аппарат, в котором с помощью жидких поглотителей происходит извлечение отдельных компонентов газа [10]. Действие его основано на физической абсорбции или абсорбции, сопровождаемой химическим взаимодействием. Диаметр абсорбера от 800 до 1400 – 2200 мм, высота от 16 – 20 до 30 м.

Внутри абсорбера установлены тарелки с колпачками; количество тарелок зависит от проектного задания и от производительности установки.

В абсорбере происходит контакт между абсорбентом и абсорбируемым газом. Контакт создается как на тарелках, так и в междутарелочном пространстве (высота этого пространства обычно составляет 40 – 60 см).

Десорбер. Десорбер представляет собой цилиндрический аппарат, внутри которого установлены тарелки с колпачками [11]. Он предназначен для выделения компонентов (в одних случаях C_1, C_2 , а в других случаях C_3, C_4, C_5) из жирного абсорбента.

Жирный газ подается в нижнюю часть абсорбера, а с верха его уходят неабсорбированные легкие газы. В верхнюю часть абсорбера подается тощий абсорбент, а из нижней части жирный абсорбент подается в десорбер. Для снижения температуры, создаваемой в процессе абсорбции, на определенную

тарелку (20 – ю, 30 – ю) подается циркуляционное орошение, т.е. часть продукта берется насосом с одной тарелки и через холодильник подается на вышележащую тарелку.

Как указано выше, в последнее время на некоторых абсорбционных установках применяется абсорбер – десорбер, в котором абсорбер находится над десорбером и оба вместе составляют единый аппарат.

Такая схема абсорбер – десорбера делает абсорбционную установку более компактной, уменьшается расход металла на оборудование и облегчается обслуживание [12]. Однако в случае малейшей недостаточности температуры в нижней части аппарата (десорбере) происходит недостаточная десорбция; легкие углеводороды с жирным абсорбентом переходят в ректификационную колонну, тем самым нарушая ее работу [13].

Тарелки. Применяются следующие типы тарелок: каскадные, вращающиеся сетчатые, насадочные и колпачковые. В настоящее время в большом масштабе применяют насадочные и колпачковые тарелки. Тарелки устанавливаются внутри колонны и предназначены для создания хорошего контакта между жидкостью, стекающей сверху (орошение) и парами – газами, поднимающимися в верх колонны.

Насадочные тарелки. В зависимости от корродирующих свойств углеводородов насадки изготавливаются из разных материалов: керамического (в виде кольца), фарфора, кусков кокса, битого кирпича, стекла, металлов и т.д.

Для поддержания насадок внутри колонны делаются перегородки с отверстиями. На эти перегородки загружается насадка на высоту 1 – 1,5 м. жидкость, стекая сверху на поверхность насадки, контактирует с парами (газами). С увеличением поверхности и высоты насадки степень контактирования повышается, однако это способствует увеличению гидравлического сопротивления на пути движения паров в колонне.

На рис.1.1.3. показана схема колонны с насадочными тарелками.

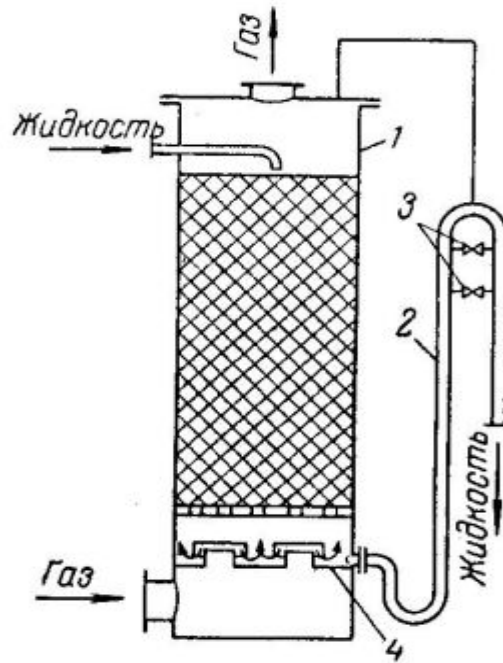


Рис 1.1.3 Насадочная тарелка

Колпачковые тарелки. Наиболее распространенными при процессе ректификации являются колпачковые тарелки. Виды этих колпачков показаны на рис.1.1.6.

Из этих колпачков желобчатые являются наиболее дешевыми и легко монтируемыми. Для создания хорошего контакта на прорезях тарелки имеются выступы, которые задерживают определенный уровень жидкости. На тарелках, а также на краях колпачков, имеются прорезы. Пары, поднимаясь вверх, проходят через эти прорезы в слои жидкости и между ними создается хороший контакт. Для слива излишнего количества жидкости с одной тарелки на нижележащую имеются сливные стаканы.

Для создания хорошего контакта большое значение имеет правильное установление тарелки в колонне, т.е. тарелки должны быть установлены ровно по горизонтали, в этом случае пары равномерно проходят по всему сечению тарелки [15].

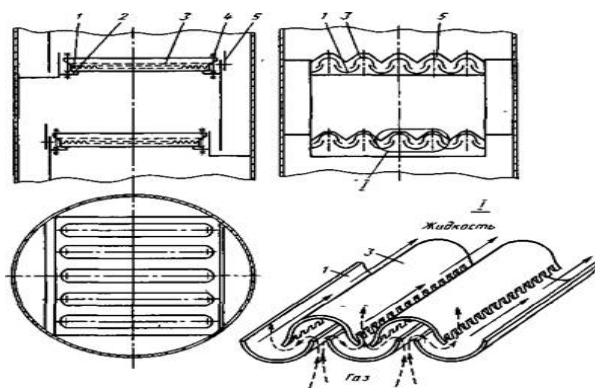


Рис.1.1.4. Колпачки *а* – колпачок желобчатый; *б, в* – колпачок круглый.

Улучшение ректификации зависит как от количества тарелок, так и от конструкции колпачков. Однако имеются сведения о том, что общий коэффициент полезного действия тарелки понижается с увеличением числа фактических тарелок в абсорберах. Например, с увеличением числа фактических тарелок в абсорбере до 40 происходит только незначительное повышение процента извлечения бутана, а степень извлечения пропана может даже понизиться (с 5,2 при 30 тарелках до 1,7 – при 40 тарелках).

Колпачковые тарелки являются высокопроизводительными и четкопогоноразделительными. Но во время работы прорези колпачков и сливные стаканы забиваются грязью и их необходимо зачищать при ремонте колонны.

Нагревательная система. Нагревательная печь и ребойлер служат для поддержания температуры в нижней части колонны абсорбционных установок [16,17].

На рис.1.1.5. показана нагревательная печь, применяемая на абсорбционной установке.

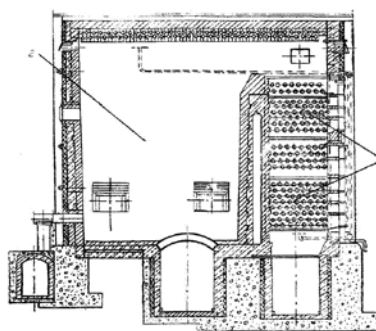


Рис.1.1.5. Печь 1 – камера конвекции; 2 – камера радиации.

Печь состоит, в основном, из конвекционной и радиационной камер. Теплоноситель подаваемый в нижние трубы конвекционной камеры, нагревается за счет конвекции уходящих дымовых газов. Теплоноситель после нагревания в конвекционной камере проходит трубы радиационной камеры, где нагревается за счет радиации. Из радиационной камеры он выходит с температурой 280 – 300°С. Печь может работать, на газовом и на жидком топливе.

Ребойлер (рис.1.1.6.) состоит из цилиндрического корпуса с перегородкой, в котором находится нижний продукт колонны. В нагревательном пучке циркулирует теплоноситель (масло, водяной пар высокого давления).

В случае необходимости в большом количестве тепла в корпусе ребойлера устанавливаются два пучка.

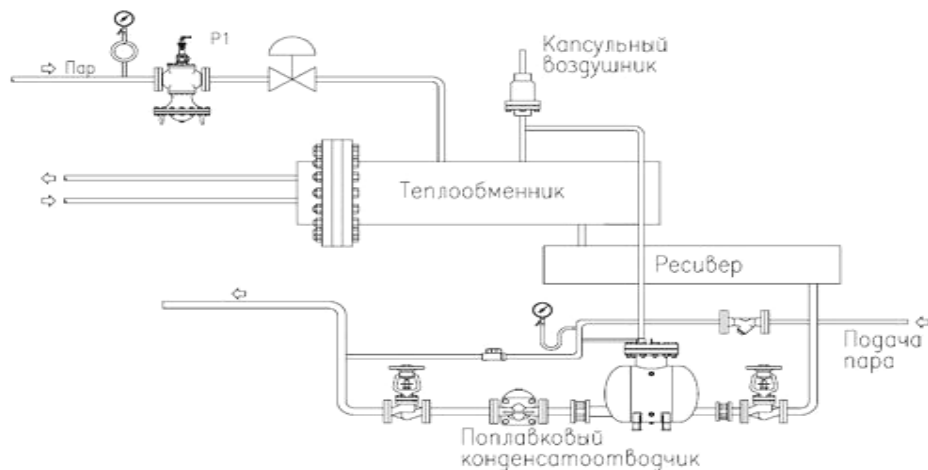


Рис.1.1.6. Схема обвязки ребойлеров.

Конденсаторы – холодильники. Они предназначены для конденсации паров в конденсаторе с последующим охлаждением в холодильнике до требуемой температуры [18].

Если аппарат выполняет функцию конденсации паров, он называется конденсатором, а когда выполняет функцию охлаждения конденсированных паров, – называется холодильником.

На абсорбционных установках, в основном применяются следующие типы холодильников: 1) погружные конденсаторы –

холодильники; 2) кожухотрубные холодильники; 3) оросительные холодильники.

Погружные конденсаторы – холодильники нашли довольно широкое применение в нефтегазовой промышленности. Преимущества их следующие: обслуживание и ремонт производятся легче, пропуск труб конденсатора – холодильника быстро обнаруживается, так как при пропуске газы поднимаются на поверхность воды в виде пузырьков, а жидкие продукты на поверхности воды оставляют блестящие маслянистые пленки, которые своевременно обнаруживаются обслуживающим персоналом. В случае временного прекращения подачи воды на установке, имеющийся в ящике конденсатора – холодильника запас воды в течение 20 – 30 минут обеспечивает охлаждение продуктов [19].

Кожухотрубные холодильники имеют сравнительно большую поверхность охлаждения за счет уменьшения диаметра труб холодильника, они компактны, легки по весу, требуют меньшей затраты средств на изготовление фундаментов.

Схема кожухотрубного холодильника показана рис.1.1.7а.

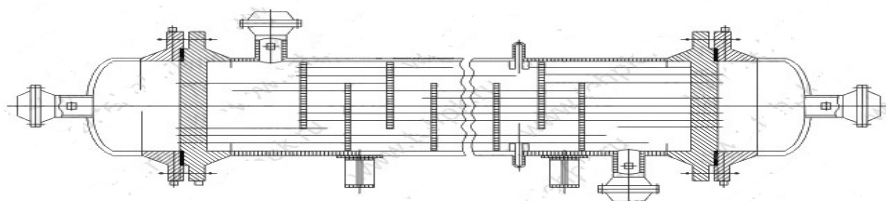


Рис.1.1.7а. Кожухотрубчатый холодильник

1 – патрубок входа продукта; 2 – патрубок выхода продукта; 3 – патрубок входа воды; 4 – патрубок выхода воды.

Оросительные холодильники последнее время в промышленности применяются сравнительно мало, так как они загрязняют территорию холодильников, сильно корродируются морской водой на открытом воздухе. Но они требуют незначительной затраты средств на изготовление, ремонтируются быстро, легко обслуживаются. Эти холодильники изготавливаются из 2 – 4" стальных труб [20,21].

Схема холодильника показана рис.1.1.76.

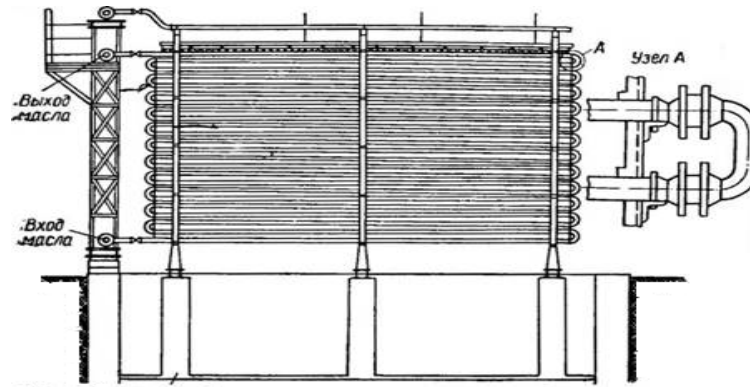


Рис.1.1.76. Оросительный холодильник

Предохранительные клапаны. Почти вся аппаратура газоразделительных установок имеет предохранительные клапаны.

На установках применяются как пружинные, так и рычажные предохранительные клапаны (рис.1.1.8.).

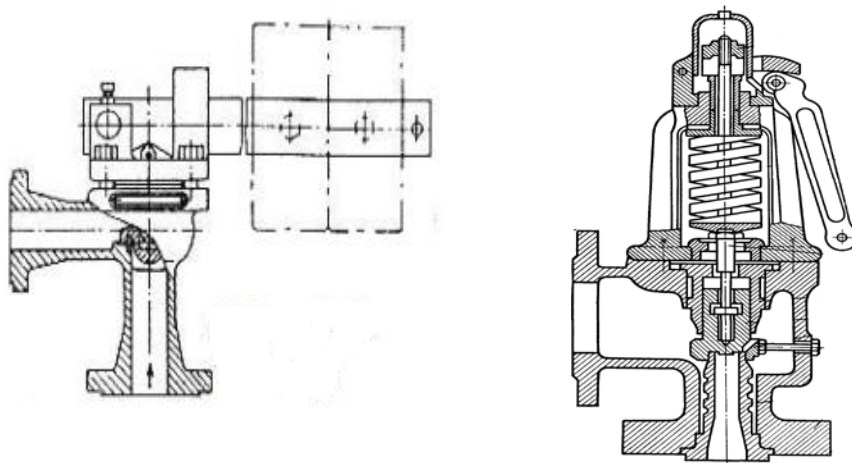


Рис.1.1.8. Предохранительные клапаны I – рычажной; II – пружинный.

Предохранительные клапаны предназначены для автоматического сброса давления из аппарата в случае повышения его выше установленного. Линия сброса давления через предохранительные клапаны связана с факельной линией и атмосферой.

Рычажные предохранительные клапаны, особенно при высоких давлениях имеют большие габариты и склонны к вибрации. При $p_y = 16 \text{ кг/см}^2$ применяются чугунные клапаны, а при $p_y = 25 \text{ кг/см}^2$ и выше – из стали.

Пружинные клапаны лишены указанных недостатков, надежно работают при высоких температурах. В этих клапанах давление создается сильной пружиной, натяжением которой можно регулировать. Изготавливаются на условные давления $p_y = 16; 25$ и 40 кг/см^2 .

I.2. Контрольно – измерительные приборы

Правильное проведение процесса абсорбции, кроме температур и давления, зависит от многих других факторов, которые не представляется возможным определить без контрольно – измерительных приборов. Поэтому изучение работы и характеристики некоторых из них является необходимым [22,23].

Изменение температуры: В процессах переработки нефти и газа температура является одним из основных параметров и измеряется в пределах от -200 до 1300°C и выше [24,25].

Для измерения температуры в нефтегазовой промышленности применяются многие виды измерительных приборов, начиная от простейшего термометра расширения до сложных электромеханических и электронных приборов.

Принцип работы термометров расширения основан на расширении объема тел от действия тепла. Результат расширения указывается на термометрических шкалах. Существуют различные виды термометров расширения. Среди них ртутный термометр нашел сравнительно большое применение, он показан на рис.1.2.9а.

На технологических установках, где требуется непрерывный контроль за температурой процесса они заменяются манометрическими термометрами (рис.1.2.9б.).

Действие манометрических термометров основано на увеличении давления газов, паров и жидкостей, объем которых остается постоянным при увеличении их температуры.

По виду заполняющего вещества манометрические термометры подразделяются на газонаполненные, парожидкостные и жидкостные. В

газонаполненных и жидкостных термометрах давление газа и жидкости возрастает прямо пропорционально увеличению температуры, вследствие чего они имеют равномерную шкалу. Пределы измерения этих термометра составляют от 130 до +550°C.

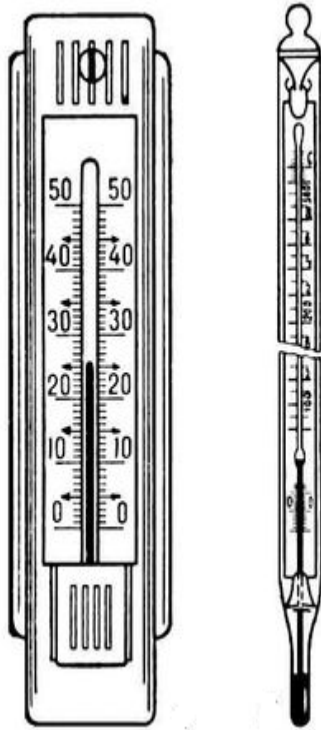


Рис.1.2.9а. Ртутные
термометры

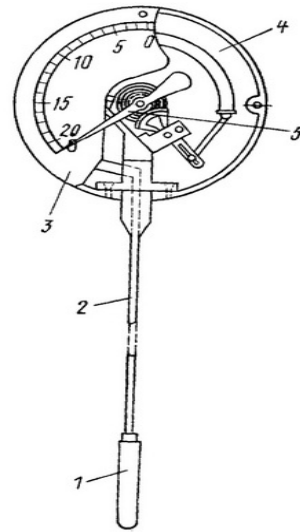


Рис.1.2.9б. Схема
манометрического термометра
1 – термобаллон; 2 –
соединительная трубка; 3 –
манометр;
4 – трубчатая пружина.

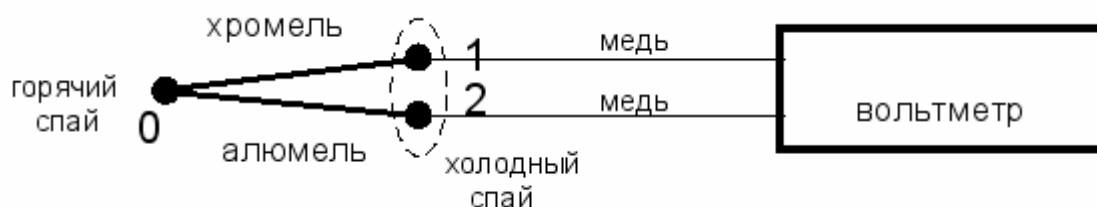
Парожидкостные термометры заполняются на $\frac{2}{3}$ части объема термопатрона низкокипящей жидкостью, над которой находятся ее пары в насыщенном состоянии. При повышении температуры давление паров увеличивается сначала медленно, а затем быстрее, поэтому парожидкостные термометры имеют неравномерную шкалу. Пределы измерения этих термометров составляют от – 40 до + 300°C.

С повышением температуры повышается давление газов и жидкости в термопатроне и капилляре. Это давление по капилляру передается винтовой пружине, которая через соответствующий передаточный механизм перемещает стрелку шкалы в сторону увеличения показаний.

В нефтегазовой промышленности еще большее применение нашли термоэлектрические приборы, измеряющие электродвижущие силы (э.д.с.) термопары [26].

Термопарой называются спаянные между собой на одном конце проволоочки из различных металлов. При нагревании места спая термопары на концах проволоочки возникает э.д.с, которая измеряется при помощи электрических приборов (милливольтметр и гальванометр).

Простейшая схема измерения э.д.с. термопары приведена ниже:



1 – термопара; 2 – соединительные провода; 3 – измерительный прибор (гальванометр); 4 – горячий спай; 5 – холодный спай

На технологических установках нефтегазоперерабатывающих заводов применяются, в основном, следующие термопары:

- 1) хромель¹ – копелевые² (ХК) для измерения в пределах 0 – 800°;
- 2) железо – константановые³ (ЖК) для измерения в пределах 0 – 800°;
- 3) хромель – алюмелевые⁴ (ХА) для измерения в пределах 0 – 1100°;
- 4) платинорадий⁵ платиновые (ПП) для измерения в пределах 0 – 1600°.

Необходимое условие для правильной работы термометра состоит в том, чтобы температура всего холодного спая была одинаковой [27].

Измерение давления: Приборы, измеряющие давление, по принципу их действия подразделяются на жидкостные, пружинные, поршневые и электрические. Все эти приборы измеряют избыточное давление в системе и называются манометрами.

Работа пружинных манометров основана на том, что в них измеряемое давление вызывает деформацию какого-либо упругого элемента – винтового, геликоидального, трубчатого, пружинного и др.

Широкое применение нашел самопишущий манометр с винтовой трубчатой пружиной, схематически показанной на рис.1.2.10а.

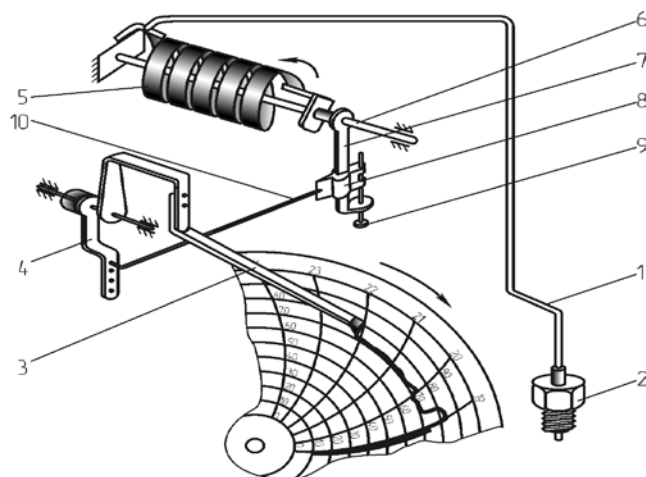


Рис.1.2.10а. Схема манометра с винтовой пружиной
1 – капиллярная трубка; 2 – штуцер; 3 – стрелка с пером; 4, 7 – рычаг; 5 – геликоидальная пружина; 6 – ось; 8 – ползун; 9 – винт 10 – тяга;

Применение этих приборов позволяет контролировать давление процесса за любое время суток [28].

Манометр типа ВЭ – 16рб схематично показан на рис.1.2.10б.

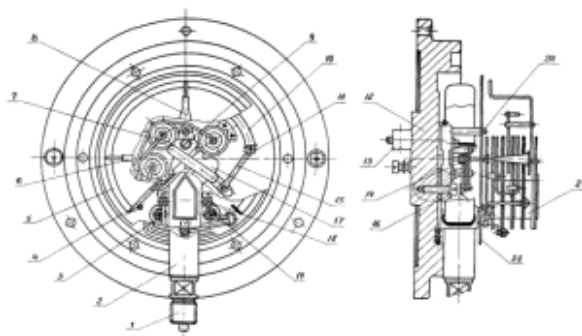


Рис.1.2.10б. Манометр типа ВЭ – 16рб
1 – винтовая трубчатая пружина; 2 – трубка; 3, 7 – оси; 4 – поводок; 5, 13 – тяга; 6, 12 – рычаги; 8 – коромысла; 9 – плунжер; 10 – индукционная катушка; 11 – груз; 14 – стрелка.

Для передачи показаний измеряемого давления на вторичный прибор основную роль играют одинаковые индукционные катушки, установленные на первичном и вторичном приборах.

На первичном приборе движение стрелки осуществляется таким же образом, как на самопишущих манометрах с винтовой пружиной. Дальнейшая работа прибора осуществляется следующим образом.

При увеличении давления в пружине тяга движется влево и поворачивает коромысло, при этом плунжер опускается. Одновременно передаточный механизм перемещает стрелку в сторону увеличения показаний на шкале. Таким образом, каждому значению расположения стрелки отвечает определенное положение плунжера в катушке.

Катушки первичного и вторичного приборов состоят из двух секций, имеют одинаковое число витков провода одного и того же сечения. Электрическая схема прибора питается переменным током напряжением 127в, частотой 50 гц. При протекании через секции катушки переменный ток встречает определенное индуктивное сопротивление, величина которого зависит от положения плунжера в датчике. Таким образом, с изменением индуктивного сопротивления по электрической схеме протекает ток, который, проходя через катушки вторичного прибора, изменяет расположение плунжера. Тем самым изменяются показания стрелки вторичного прибора. Плунжер катушки вторичного прибора всегда следует за плунжером датчика и занимает одинаковое с ним положение.

В качестве вторичных приборов для работы с манометром типа МУЭ применяются приборы: типа Э–280 – показывающий. Э–610 – самопишущий.

Измерение расхода потоков и их регулирование: Измерение расхода потоков и их регулирование также имеют особое значение в процессе разделения газов [29].

Для измерения расхода жидкости, паров и газов в нефтегазовой промышленности в большом количестве применяются разные типы дифференциальных манометров. Шкала дифференциальных манометров с дроссельным устройством может иметь деления как в единицах перепада (мм рт. ст.), так и в единицах расхода ($\text{м}^3/\text{час}$, т/час).

Для создания перепада давления обычно в трубопроводе устанавливают дроссельные устройства (диафрагма, сопло и трубка Вентури), которые показаны на рис.1.2.10в.

При прохождении потока (жидкости, паров и газов) через дроссельное устройство перепад давления (т.е. разница давления до и после диафрагмы) создастся в результате повышения скорости потока, которое происходит за счет превращения части потенциальной энергии в кинетическую.

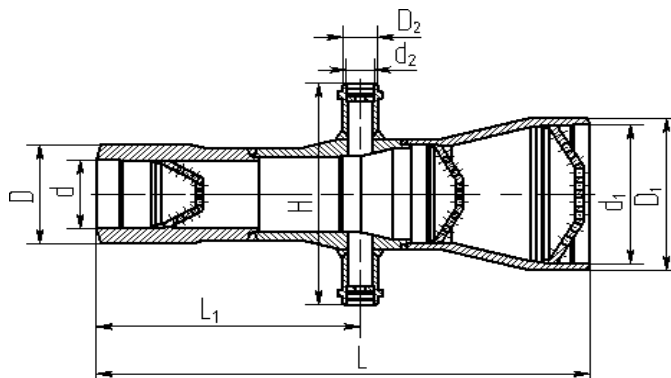


Рис.1.2.10в. Дроссельные устройства

1 – диафрагма; 2 – сопло; 3 – трубка Вентури.

Тем самым понижается давление потока после диафрагмы. Одним из применяемых дифференциальных манометров с дроссельным устройством является дифманометр типа ДП (рис.1.2.10г).

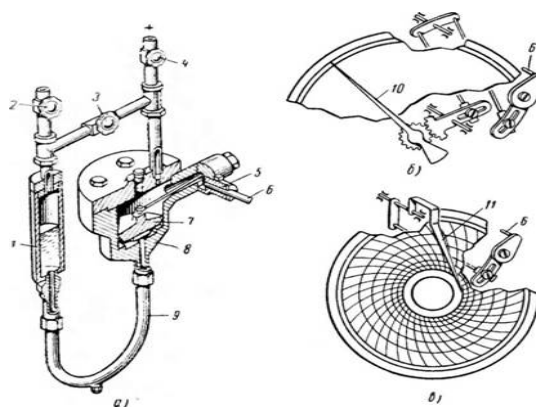


Рис.1.2.10г. Дифференциальный манометр типа ДП

1 – минусовый сосуд; 2,4 – рабочие вентили; 3 – уравнильный вентиль; 5 – уплотнительная муфта; 6 – ось; 7 – поплавков; 8 – плюсовой сосуд; 9 – трубка; 10 – стрелка; 11 – перо..

Кроме указанных выше широко применяются приборы, которые автоматически (без участия людей) регулируют поддержание какого – либо параметра, например, температуры, давления, расхода и т.д.

Автоматическое регулирование осуществляется при помощи автоматических регуляторов. Для правильного измерения регулируемого параметра регуляторы снабжены измерительной системой.

По виду регулируемого параметра они делятся на регуляторы температуры, давления, уровня и т.п. По роду действия – на прерывные и непрерывные, по способу действия – прямого и непрямого действия.

Разберем работу регулятора давления, показанного на рис.1.2.11.

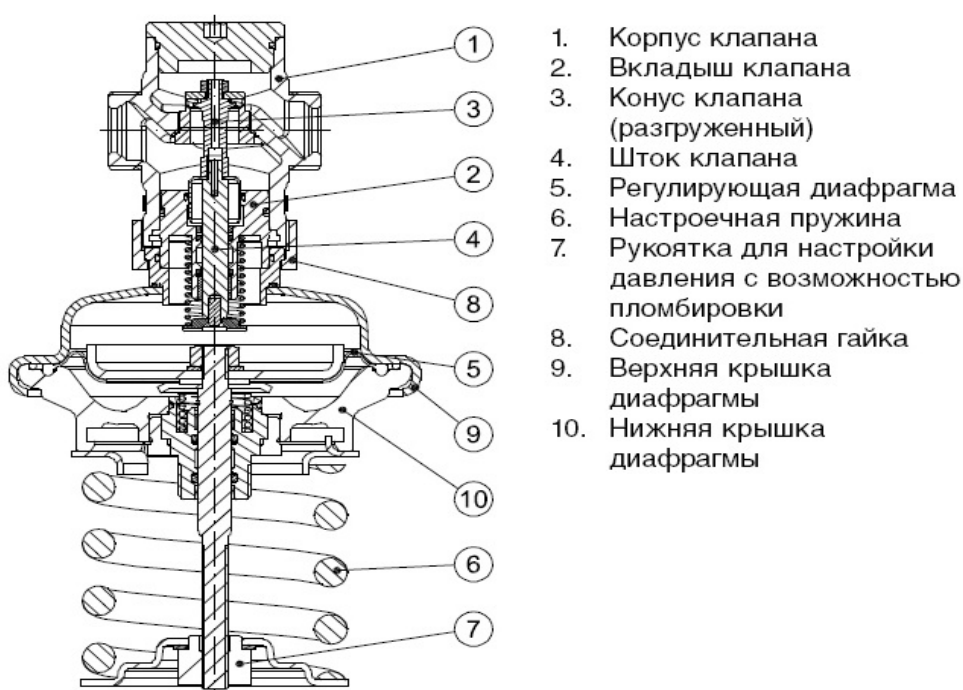


Рис.1.2.11. Регулятор давления «до себя»

Регулирующий орган – клапан – перемещается давлением газа, которое передается по трубке на мембрану, скрепленную со штоком. К штоку прикреплено на шарнире короткое плечо рычага точкой опоры рычага является ось, прикрепленная к верхней части клапана. К правому, длинному плечу рычага подвешен груз.

При повышении давления газа над мембраной последняя прогибается вниз, шток опускается и клапан открывает проходное сечение. При понижении давления газа под действием груза на рычаге клапан поднимается и прикрывает проходное сечение.

Изображенный на рис.1.2.11. регулятор обратного действия называется еще регулятором давления «до себя», так как регулирование происходит до клапана. Отбор давления в регуляторах «до себя» происходит до клапана (считая по ходу газа). Изготавливаются также регуляторы «после себя», они устроены так что клапан при движении вниз не открывает, а закрывает проходное сечение.

ГЛАВА II. АМИНОВАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ

II.1. Очистка газов водными растворами моноэтаноламина

Как было указано выше, наиболее широко для очистки природных и нефтяных газов от сероводорода и диоксида углерода применяют растворы аминов. Установки, где в качестве поглотителя используются водные растворы аминов, принято называть аминowymi установками. Аминовые установки отличаются компактностью и гибкостью при эксплуатации по отношению к изменениям состава и количества очищаемого газа [30].

Наиболее крупные установки по очистке газов от H_2S и CO_2 с водными растворами МЭА эксплуатировались на Мубарекском ГПЗ. В настоящее время на этих установках раствор МЭА заменен раствором ДЭА. Однако большой опыт эксплуатации этих установок делает целесообразным процесс очистки газа водным раствором МЭА (табл.2.1.3.) [31 – 35].

Очистке подвергались два потока природного газа: мало–сернистого, содержащего примерно 0,3% (об.) H_2S из месторождений Северный Мубарек, Южный Мубарек, Каракум, Карим, и высокосернистого из месторождения Уртабулак, содержащего 10% (об.) H_2S и CO_2 .

В первые годы эксплуатации очистку высокосернистого газа от кислых компонентов осуществляли в две ступени с подачей в них растворов МЭА разной концентрации.

Очистка малосернистого газа на Мубарекском ГПЗ в количестве 1,7 млрд. м³/год осуществлялась в четырех абсорберах диаметром 2600 мм, высотой 24 м. Ранее все абсорберы были насадочными. В настоящее время в абсорберах установлены ситчатые тарелки (по 22 шт. в каждом), что позволило увеличить производительность аппаратов и исключить загрязнение раствора МЭА продуктами разрушения колец Рашига.

Регенерация насыщенных растворов осуществляется в четырех отгонных колоннах диаметром 3200 мм, заполненных кольцами Рашига (25X25 мм) в два яруса.

Усредненные показатели установок сероочистки Мубарекского ГПЗ для
газов различных месторождений

Таблица 2.1.3

Показатели	Уртабулок		Северный Мубарек
	I степень	II степень	
Количество газа, поступающего в один абсорбер, тыс. м ³ /ч	50 – 60	–	70 – 90
Давление газа, МПа	5,3 – 5,6	–	4,8 – 5,6
Количество раствора МЭА, подаваемого в один абсорбер, м ³ /ч	200 – 240	90 – 120	100 – 130
Концентрация МЭА в растворе, %	14 – 19	6 – 10	8 – 12
Температура, °С:			
на входе газа в абсорбер	25	25	25
на входе МЭА в абсорбер	50 – 70	50 – 60	50 – 60
низа десорбера	119	119	119
верха десорбера	107	108	110
Содержание в газе:			
H ₂ S на входе, % (об.)	5,0 – 5,5	–	0,3 – 0,4
H ₂ S на выходе, мг/м ³	до 4000	<20	<20
CO ₂ на входе, % (об.)	4,3 – 5,0	–	1,3 – 1,4
на выходе, % (об.)	–	<0,1	<0,1
Содержание в растворе, моль/моль:			
в регенерированном:			
H ₂ S	0,02 – 0,04	0,02 – 0,03	0,01 – 0,03
CO ₂	0,13 – 0,17	0,10 – 0,12	0,12 – 0,16
Суммарное	0,15 – 0,21	0,12 – 0,15	0,13 – 0,19
в насыщенном:			
H ₂ S	0,20 – 0,25	0,06 – 0,07	0,06 – 0,10
CO ₂	0,30 – 0,35	0,12 – 0,16	0,30 – 0,35
Суммарное	0,5 – 0,6	0,18 – 0,23	0,36 – 0,45

Массовая доля МЭА в растворе составляла 8 – 12% (1,3 – 2,0 моль/моль). Отношение жидкость: газ находилось в пределах 1,3 – 1,9 л/м³. При температуре регенерации 118 – 120°С остаточное содержание CO₂ в регенерированных растворах МЭА составляло 0,12 – 0,16 моль/моль, а H₂S — 0,012 – 0,028 моль/моль. При этом содержание H₂S в выходящем из абсорберов газе не превышало 20 мг/м³.

Для очистки высокосернистого газа месторождения Уртабулак в количестве 3 млрд. м³/год предусмотрены три блока двухступенчатой моноэтаноламиновой очистки. Каждый блок состоит из двух параллельных ниток. Первоначально в абсорберы в два яруса по 7 м были загружены кольца Рашига (50x50 или 25x25 мм). Однако после 1 года эксплуатации кольца Рашига разрушались. Поэтому здесь, как и на установках очистки малосернистого газа, насадки были заменены на ситчатые тарелки (22 шт. в каждом абсорбере), характеристика абсорберов Мубарекского ГПЗ дана в табл.4.

Характеристика массообменных колонн Мубарекского ГПЗ I, II и III ступеней очистки малосернистого (А) и высокосернистого (Б) газов

Таблица 2.1.4

Показатели	А		Б	
	I	II, III	I	II, III
Объем перерабатываемого газа, млрд. м ³ /год	2	4	3	6
Характеристика абсорберов: число, шт.	4	2	12	4
диаметр, мм	2600	3400	2600	3200
высота, м	24	24	24	
число тарелок, шт.	22	24	22	32
тип тарелок	ситчатые		ситчатые	
Характеристика десорберов: число, шт.	2	–	9	–
общая производительность по	2		8	
раствору, м ³ /ч				
диаметр, мм	3200	3800	3200	3800
высота, м	24	–	24	–
число тарелок, шт.	22	–	22	–
тип тарелок	S – образные			

Количество раствора, подаваемого в абсорбер первой ступени, составляло 200 – 240 м³/ч при расходе газа 50 – 60 тыс. м³/ч. Массовая доля МЭА в растворе поддерживалась 14 – 19% (2,3 – 3,2 моль/л).

Как показало обследование установок сероочистки, содержание H_2S после первой ступени в зависимости от концентрации МЭА и соотношения потоков в среднем колебалось от 20 до 4000 мг/м³. При этом степень насыщения раствора МЭА кислыми газами составляла 0,5–0,6 моль/моль (H_2S –0,2–0,25 и CO_2 –0,3–0,35 моль/моль). Высокое насыщение растворов МЭА обусловлено высоким остаточным содержанием CO_2 в регенерированных растворах МЭА.

Доочистка газа от H_2S до требований ОСТ 51.40–83 производилась на второй ступени раствором, содержащим 6–10% (масс.) МЭА при его удельном расходе 1,5–2 л/м³. Температура низа десорбера не превышала 120°C. При этом расход водяного пара на регенерацию составлял около 120 кг на 1 м³ раствора. Такой режим обеспечивал получение регенерированного раствора, содержащего H_2S 0,015–0,03 и CO_2 – 0,10 – 0,12 моль/моль.

Регенерация насыщенного раствора МЭА осуществлялась отдельно для каждой ступени. Каждый абсорбер первой ступени имел свой десорбер, а на два абсорбера второй ступени установлен один общий десорбер. Все десорберы загружены насадкой из колец Рашига (25x25 мм) в два яруса по 6 м.

При расходе пара на регенерацию насыщенных растворов МЭА на первой ступени 100–120 кг на 1 м³ раствора и температуре низа отгонной колонны 118–120°C остаточное содержание H_2S в регенерируемых растворах МЭА составляло 0,02–0,04, а CO_2 0,13–0,17 моль/моль. Из-за недостаточного количества хладагента воды температура регенерированного раствора, поступающего в абсорбер, составляла 50–70°C. Такие высокие температуры в свою очередь способствовали потерям МЭА с очищенным газом. Кроме того, наличие в газе ряда сероорганических соединений приводило также к повышенным потерям раствора.

В связи с этим были проведены экспериментальные исследования для обоснования целесообразности замены раствора МЭА раствором диэтаноламина.

В опытах использовались как малосернистый, так и высоко сернистый газы. Режим опытов: температура газа и раствора на входе в абсорбер 20–30 и 35–45°C, температура низа и верха десорбера 118–122 и 100–106°C соответственно.

Опыты показали, что при очистке малосернистого газа месторождения Северный Мубарек как раствором МЭА, так и раствором ДЭА при отношении раствор/газ, равном 1,4–1,9 л/м³, и молярной концентрации амина в исходном растворе 1,6–2,0 моль/л был получен газ с содержанием H₂S менее 20 мг/м³. При этом содержание CO₂ в регенерированном растворе ДЭА было примерно в два раза меньше, чем в растворе МЭА. В результате суммарное насыщение растворов ДЭА кислыми газами было ниже, чем растворов МЭА (соответственно 0,32–0,35 и 0,39–0,42 моль/моль).

При очистке высокосернистого газа месторождения Уртабулак 1 как раствором МЭА, так и раствором ДЭА достигается тонкая очистка газа от H₂S в одну ступень при отношении раствор/газ равном 4,4–4,8 л/м³. Степень регенерации растворов ДЭА по кислым компонентам была, как и при очистке малосернистого газа, значительно глубже, чем при регенерации растворов МЭА.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что растворы ДЭА, обеспечивая очистку газа от H₂S до остаточного содержания менее 20 мг/м³, регенерируются по кислым компонентам легче, чем растворы МЭА в аналогичных условиях.

Промышленные испытания проводили одновременно на двух блоках очистки газа месторождения Северный Мубарек. Результаты испытаний приведены в табл. 2.1.5.

Для сравнения в этой таблице приведены данные о работе установок сероочистки малосернистого газа растворами МЭА в близких условиях. Концентрация амина в растворе составляла 1,3–1,6 моль/л. Расход газа на один абсорбер равнялся 60–100 тыс. м³/ч, а раствора – 100–130 м³/ч.

Сравнительные показатели работы промышленных установок сероочистки
газа месторождения Северный Мубарек растворами МЭА и ДЭА

Таблица 2.1.5.

Расход		Соотноше- ние раствор – газ л/м ³	Содержиние в растворе*, моль/моль		Кислые газы	Концентра- ция амина в растворе, моль/л
Газа, тыс м ³ /ч	Раст- вора м ³ /ч		H ₂ S	CO ₂		
Моноэтаноламин						
63	100	1,59	0,014/0,090	0,13/0,41	0,50	1,34
70	110	1,57	0,012/0,088	0,12/0,41	0,50	1,31
76	115	1,51	0,012/0,080	0,11/0,40	0,48	1,44
80	120	1,50	0,015/0,075	0,10/0,38	0,48	1,48
84	120	1,43	0,016/0,076	0,14/0,40	0,48	1,57
92	125	1,36	0,011/0,075	0,11/0,39	0,47	1,51
100	130	1,30	0,011/0,073	0,12/0,39	0,46	1,64
Диэтанолмин						
65	100	1,54	0,008/0,082	0,06/0,34	0,42	1,39
70	110	1,57	0,009/0,087	0,06/0,36	0,45	1,31
75	115	1,53	0,010/0,080	0,05/0,32	0,40	1,46
81	120	1,48	0,011/0,072	0,05/0,32	0,39	1,52
81	120	1,48	0,008/0,072	0,04/0,31	0,39	1,52
86	120	1,34	0,007/0,081	0,04/0,33	0,41	1,50
98	130	1,33	0,006/0,089	0,06/0,35	0,44	1,63

* Числитель – регенерированный, знаменатель – насыщенный раствор.

Температура регенерированного раствора, поступающего, в абсорбер составляла 50°C.

Результаты промышленных испытаний ДЭА подтвердили данные, полученные на опытной установке: степень регенерации растворов ДЭА глубже, чем растворов МЭА. Содержание CO₂ в регенерированном растворе ДЭА было 0,04–0,06 моль/моль, а в растворе МЭА – 0,10–0,14 моль/моль при одинаковой молярной концентрации аминов в растворе. Глубина регенерации по H₂S для растворов ДЭА и МЭА составляла соответственно 0,006–0,011 и 0,011–0,016 моль/моль. Расход водяного пара на регенерации насыщенного раствора ДЭА был примерно на 10% меньше, чем для МЭА.

На основании проведенных исследований диэтаноломиновый процесс очистки газа был заложен в проект расширения Мубарекского ГПЗ. На второй и третьей очередях Мубарекского ГПЗ очистка высокосернистого газа производится в одну ступень, что было достигнуто путем увеличения числа тарелок в абсорбере до 32 шт., использования раствора ДЭА и подачи его в абсорбер двумя потоками: на 14-ю тарелку (считая снизу) 75% и на верхнюю тарелку 25% [34].

II.2. Очистка газов водными растворами диэтанолamina

Сернистые природные газы многих месторождений наряду с H_2S и CO_2 содержат также серооксид углерода, сероуглерод, тиолы и т.д. Для очистки таких газов использование МЭА неэффективно, так как, как было указано выше, МЭА с COS и CS_2 образует необратимые соединения, которые, накапливаясь в растворе, снижают его поглотительную емкость.

Поэтому для очистки сернистых газов, содержащих серооксид углерода и сероуглерод, широкое применение нашли водные растворы диэтанолamina.

Наиболее крупные установки по очистке газов раствором ДЭА эксплуатируются на Оренбургском ГПЗ (Россия) [31, 36–38].

На каждой из трех установок завода эксплуатируются три установки по очистке газов от H_2S и CO_2 . Технологические схемы этих установок имеют множество общих показателей: подача поглотителя в абсорбер двумя потоками, использование энергии насыщенного раствора амина для приводов насосов, очистка части раствора ДЭА для различных примесей, ингибирование потоков с целью предупреждения пенообразования и снижения скорости коррозии т.д.

В то же время отдельные узлы технологических схем и оборудования установок имеют ряд различий.

Так, на первой очереди для подогрева газа перед входом в абсорбер используется водяной пар, а охлаждение регенерированного раствора ДЭА перед подачей в абсорбер производится в водяном холодильнике. В отличие от этого на третьей очереди предварительный подогрев газа осуществляется

за счет рекуперации тепла раствора ДЭА, подаваемого в абсорбер, что обеспечивает более глубокую утилизацию тепла технологических потоков.

На I и II очередях десорберы имеют одинаковый диаметр по всей высоте, вывод кислых газов и орошение десорберов производятся через одну точку, неоклассической схеме. Это несколько упрощает схему обвязки этих аппаратов. На III очереди десорбер выполнен с переменным сечением по высоте колонны. Диаметр верхней и нижней секций колонны составляет 2,8 и 3,7 м, а высота 9,2 и 15 м соответственно (см. табл. 2..3.6). Число тарелок на этих секциях составляет 13 и 20. Несмотря на сложность и повышенную металлоемкость системы орошения десорберов, ввод и вывод потоков из нескольких точек колонны обеспечивает относительно высокую четкость разделения фаз.

На I и II очередях каждая полулиния имеет свой дегазатор для насыщенного абсорбента, а на III очереди для двух полулиний устанавливается один такой аппарат. Также и для аппарата воздушного охлаждения для верхнего продукта (кислых газов) десорберов.

Однако имеются некоторые отличия также в конструкциях тарелок ввода раствора ДЭА в абсорберы и десорберы, системах фильтрации раствора, конструкции контактных устройств и т.д.

Учитывая, что технологическая схема установки очистки газа от H_2S и CO_2 третьей очереди Оренбургского ГПЗ является одной из наиболее совершенных, ниже приводится ее полное описание.

В состав цеха сероочистки входят три установки, включающие в себя блоки сепарации капельной жидкости, осушки и извлечения тяжелых углеводородов и регенерации насыщенного раствора ДЭА и моноэтиленгликоля. Установка состоит из двух параллельно работающих полулиний очистки газа и регенерации насыщенного раствора амина (рис. 2.2.12).

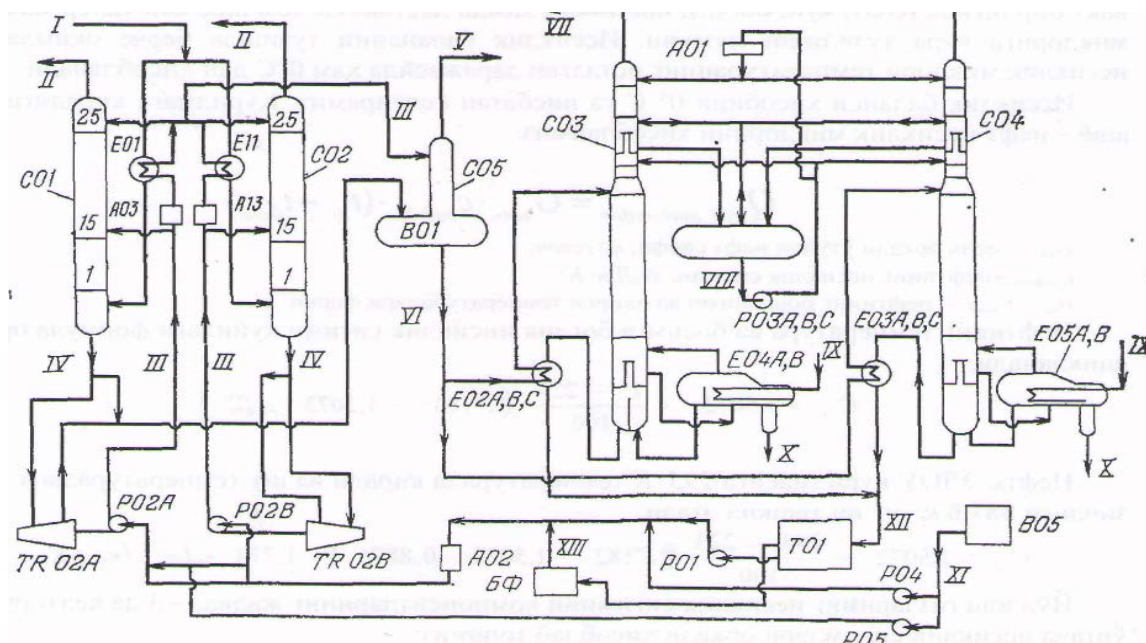


Рис.2.2.12. Технологическая схема установки очистки газа от кислых компонентов:

C01, C02, C05 – абсорберы; C03, C04 – десорберы; E01, E02, E03, E11 – рекуперативные теплообменники; E04, A, B; E05, A, B – испарители; A01, A02, A03, A13 – воздушные холодильники; B01–дегазатор; B02–емкость орошения; T01–буферная емкость; B05 – емкость для антивспенивателя; БФ – блок фильтрации; TR02A; TR02B – гидротурбины; P01, P02, A, B, P03 A, B, P04; P05 – насосы; I – сырьевой газ; II – очищенный газ; III – регенерированный раствор ДЭА; IV– насыщенный раствор ДЭА; V – очищенный топливный газ; VI– дегазированный раствор амина; VII – кислые газы на установку Клауса; VIII – вода; IX – водный пар; X – водный конденсат; XI – антивспениватель; XII – регенерированный раствор ДЭА; XIII – раствор ДЭА после фильтрации

Газ после предварительной сепарации разделяется на два потока, подогревается в рекуперативных теплообменниках E01 и поступает под первую тарелку абсорбера. Подогрев газа перед абсорбером осуществляется с целью предотвращения гидратообразования и испарения неотсепарированных жидких углеводородов. Кроме того, в теплообменниках E01 обеспечивается дополнительное охлаждение раствора амина.

Раствор амина подается на 15–ю и 25–ю тарелки абсорберов при температурах соответственно 85 и 75°C, что обеспечивает извлечение из газа COS.

Насыщенный раствор амина из абсорберов поступает в общий дегазатор В01, который работает при давлении 0,7 МПа.

На выходе насыщенного раствора ДЭА из абсорберов установлены гидротурбины, превращающие энергию дросселирования потока во вращательную. Насосы Р002А, В связаны с гидротурбинами ТР02А, В через обгонные муфты. Каждый из указанных насосов приводится в движение своим электродвигателем, который при надобности обеспечивает работу насосов при полной нагрузке без турбины.

Основная часть поглощенных из газа углеводородов выделяется из раствора в В01 и поступает в абсорбер С05, смонтированный с ним в одном корпусе. Газ дегазации в колонне С05 очищается от H_2S и CO_2 и подается в топливную сеть. Насыщенный раствор амина с низа колонны С05 смешивается с дегазированным раствором и разделяется на два потока, каждый из которых проходит рекуперативные теплообменники и поступает на 20-ю тарелку десорберов С03 и С04,

Проектные показатели абсорберов установок сероочистки даны ниже:

Позиция на схемах	Очередь	Д,мм	Н,мм	Число тарелк, шт	Тип тарелка	Расход газа тыс. м ³
20С01	I	3800	26,0	25	Клапанная	395
20С02	I	»	»	»	»	»
Т201А	II	3200	23,8	3	Прямывная	360
Т201В	II	»	»	»	»	»
372С01	III	3800	18,5	25	Ситчатая	365
372С02	III	»	»	»	»	»

Десорберы представляют собой колонны, оборудованные клапанными тарелками. Раствор ДЭА из кубовой тарелки десорбера поступает в испарители, где нагревается до 125–135°C. Паровая фаза из испарителей поступает под 2-ю тарелку колонны, а регенерированный амин сливается из-за перегородки в кубовую часть десорбера.

Паровой поток отпарной части, состоящий в основном из кислого газа и паров воды, проходит промывочные тарелки № 22, полуглухую тарелку № 23

и поступает в верхнюю часть десорбера, оснащенную десятью тарелками клапанного типа (давление в абсорбере 6 МПа).

Номер тарелки подачи амина, считая снизу	Расход амина м ³ /ч		Температура °С		
	На верхнюю секцию	На среднюю секцию	газа	амин	В абсорбере
11;25	119	357	30	45/50	45,64
11;25	119	357	»	»	»
1	490	—	30	50	50/60
»	»	—	»	»	»
15;25	193	285	20/25	35/75	75
15;25	193	285	»	»	»

На верхней секции колонны происходят охлаждение кислого газа и конденсация основного количества водяных паров за счет подачи непосредственно в поток холодной воды.

Газы с верха десорберов подаются на установки Клауса для производства серы.

Регенерированный раствор ДЭА после охлаждения в теплообменниках поступает в буферную емкость.

Для борьбы с пенообразованием в абсорбере в поток амина, подаваемого в колонны С01 и С02, подкачивается пеногаситель в количестве 0,12 г/м³. Для подавления пенообразования в десорбере предусмотрена подача антивспенивателя в поток раствора перед входом в колонну. Предусмотрена также однократная подача большего количества пеногасителя в случаях интенсивного пенообразования. В качестве пеногасителей на установке используется реагент Родорсил – 426 (фирмы Рон – Пуленк, Франция) в виде 2–5%-го водного раствора.

В ходе эксплуатации установки происходит частичное разложение диэтаноламина. Допустимая массовая доля продуктов разложения в регенерированном растворе ДЭА составляет не более 0,2%.

С целью нейтрализации продуктов разложения ДЭА в испаритель вводится водный раствор карбоната натрия.

Показатели II очереди установки очистки газа от H_2S и CO_2 (температура в десорбере, °С: питания–92; верха–105, низа –125) 11 и 25 – номера тарелок даны ниже:

Расход раствора ДЭА			Температура, 0С			Состав ДЭА*	
$\text{м}^3/\text{ч}$ (11 т)	$\text{м}^3/\text{ч}$ (25 т)	всего, $\text{л}/\text{м}^3$	газа на выходе из абсорбера	на входе (11т)	ДЭА (25 т)	H_2S , г/л	ДЭА, % (масс)
225	56	0,803	45	44	41	22,3	0,25
225	52	0,803	51	50	45	29,8	0,25
230	56	0,800	54	54	48	24,3	0,36
220	57	0,813	55	54	48	28,7	0,41
220	57	0,813	55	54	48	27,9	0,45
235	57	0,884	55	53	47	22,1	0,24

*Числитель – насыщенный, знаменатель – регенерированный раствор.

Показатели работы установки сероочистки III очереди (температура в десорбере, °С: питания –95; низа –122) при четырех различных режимах приводятся ниже:

Показатели	1	2	3	4
Расход раствора ДЭА, $\text{м}^3/\text{ч}$ на 15 тарелку	265	250	260	270
на 25 тарелку	175	180	190	280
удельный расход, $\text{л}/\text{м}^3$	1,5	1,2	1,6	1,5
Температура, °С: вход газа в абсорбер	30	32	32	37
на 15 тарелке	73	73	71	75
на 25 тарелке	35	35	31	34
Содержание в насыщенном растворе ДЭА: H_2S , г/л	21,3	19,8	19,6	14,8
ДЭА, % (масс.)	13,3	14,5	15,2	15,0
Содержание в регенерированном растворе ДЭА: H_2S , г/л	0,88	0,70	1,0	0,60
ДЭА, % (масс.)	16,4	16,2	18,0	17,8

В выше приведенных таблицах даны усредненные показатели установок сероочистки II и III очередей Оренбургского ГПЗ, полученные при их эксплуатации в разных режимах.

В период обследования содержание сероводорода и диоксида углерода в составе газа составляло 1,5–2,0 и 0,25–0,60% соответственно, а тиолов 400–500 мг/м³.

При удельном расходе раствора ДЭА обеспечивалась тонкая очистка газа от H₂S и CO₂: их остаточное содержание в товарном газе составляло 2–6 мг/м³ и 0,0001% соответственно.

Сопоставление данных таблиц показывает, что при использовании раствора низкой концентрации, он регенерировался не достаточно глубоко, для достижения тонкой очистки газа потребовался больший удельный расход раствора ДЭА.

Повышение степени отпарки сероводорода из насыщенного раствора и применение более концентрированного раствора позволило резко снизить удельный расход регенерированного раствора.

На II очереди температура регенерированного абсорбента, подаваемого в верх абсорбера, несколько ниже, чем температура газа на выходе из абсорбера. Это нежелательно, так как в результате контакта газа с более холодной жидкостью возможна конденсация тяжелых углеводородов в верхней части абсорбера, что способствует пенообразованию.

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

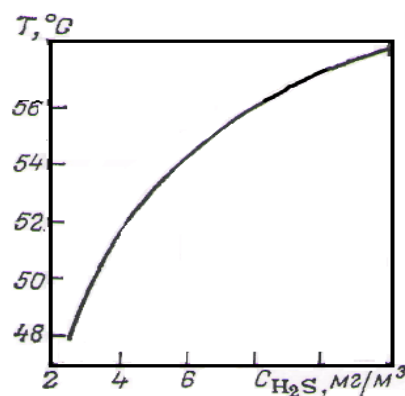


Рис.2.2.13. Влияние температуры на остаточное содержание H_2S в газе $\text{C}_{\text{H}_2\text{S}}$

Рис.2.2.13 характеризует увеличение остаточного содержания H_2S в газе в зависимости от температуры на верхней тарелке абсорбера при прочих равных условиях. Данные были получены при расходах газа через абсорбер 350–370 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$. При этом минимальный расход раствора ДЭА поддерживали таким, чтобы обеспечить получение газа с содержанием сероводорода менее $20 \text{ мг}/\text{м}^3$.

Из приведенных данных следует, что с повышением температуры для получения необходимых качественных показателей газа потребуется увеличить удельный расход абсорбента.

II.3. Очистка газов водными растворами дигликолямина

Для очистки газов от сероводорода и диоксида углерода некоторое применение получил также процесс Эконамин, разработанный фирмой «Флюор», в котором в качестве поглотителя используются водные растворы дигликолямина (ДГА) [39–44]. Массовая доля ДГА в растворе на различных установках составляет 35–95%, но предпочтительным считается 50–60%.

Температура застывания ДГА равна минус $9,5^\circ\text{C}$, что значительно ниже, чем у МЭА и ДЭА.

Принципиальная технологическая схема очистки газа раствором ДГА аналогична схеме аминовых установок. При этом вследствие повышенной растворимости в ДГА углеводородов раствор подвергают дегазации. Полученный газ подается на повторную очистку, которая может осуществляться за счет их рециркуляции в основной поток газа с помощью

компрессора или в отдельной колонне, как это показано на рис.14. При этом в абсорбер К-2 подают раствор с более высокой температурой с тем, чтобы как можно меньше в газе растворялось углеводородов. С учетом этого выбирают также давление в дегазаторе.

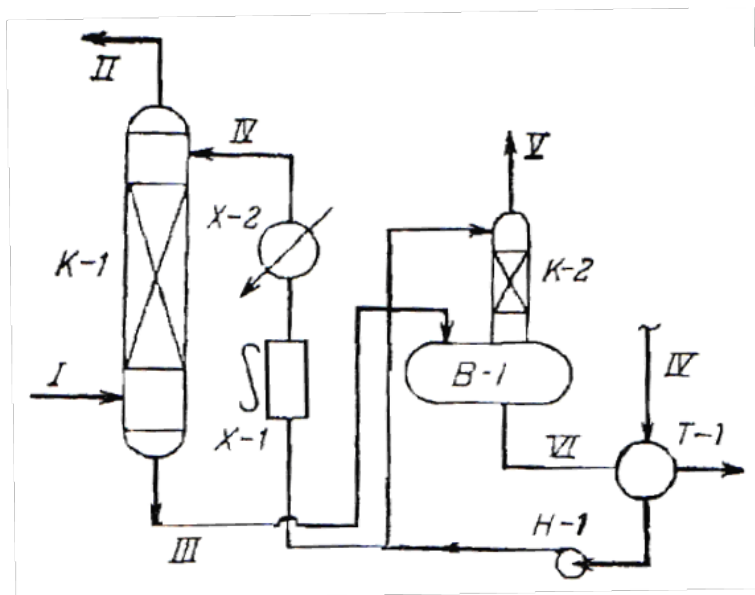


Рис.2.3.14. Принципиальная технологическая схема блока очистки газа раствором ДГА:

К-1 – основной абсорбер; К-2 – вспомогательный абсорбер; Х-1, Х-2 – холодильники; Т-1–рекуперативный теплообменник; В-1 – дегазатор; Н-1 – насос; I – сырьевой газ; II – очищенный газ; III – насыщенный раствор ДГА;

IV– регенерированный раствор ДГА; V– газ дегазации; VI– частично дегазированный раствор ДГА

Первые промышленные опыты по очистке газа раствором ДГА были проведены на установке производительностью 4700 м³/ч [47].

Опыты в пилотной установке (диаметр 760 мм, 20 колпачковых тарелок) при давлении 6,1 МПа показали, что в очищенном газе содержание сероводорода составляло не более 5,7 мг/м³, а диоксида углерода – не более 0,1% (об.).

В табл.2.3.6 приведены показатели установок при использовании моноэтаноламина (с добавкой ДЭГа) и ДГА.

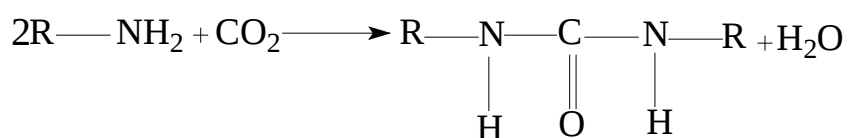
Показатели работы установки очистки газа разными поглотителями
производительностью 3430 тыс. м³/сут

Таблица 2.3.6

Показатели	МЭА+ДЭГ	ДГА
Расход поглотителя, м ³ /ч	163	126
Расход водяного пара, кг/ч	22800	18000
Поглощение кислых компонентов, м ³ /л	0,03	0,041
Содержание H ₂ S в очищенном газе, мг/м ³ , не более	5,7	5,7
Содержание CO ₂ в очищенном газе, % (мол)	0,01	0,01
Потери поглотителя за год, м ³	ДЭГ–27,6 МЭА–50	57

Переход на ДГА позволил уменьшить удельный расход поглотителя почти на 40% и соответственно снизить расход водяного пара и электроэнергии. Потери от уноса паров поглотителя очищенным газом были примерно в 4 раза меньше, чем этаноламина и составляли около 1,6 кг на 1 млн. м³ газа.

В ходе эксплуатации установки выяснилось, что скорость коррозии при использовании ДГА значительно выше, чем при МЭА. В системе обнаружили продукты разложения ДГА – гидроксиламиноэтилмочевину, имеющую техническое название «ВНННУ»



где R – радикал HO – CH₂ – CH₂ – O – CH₂ – CH₂. «ВНННУ» имеет такие же коррозионные свойства как и ДГА. Понижение температуры регенерации до 193°C и подача в регенератор в качестве орошения 3,8 л/мин воды позволила снизить потери ДГА, связанные с его разложением.

Для снижения скорости коррозии в США на заводе Нью-Хоуп применяются ряд ингибиторов, например АМОКО РС-901. Сравнение показателей установки в Нью-Хоуп при работе с МЭА и ДГА показывает, что при применении последнего снижается количество циркулирующего поглотителя и увеличивается срок службы фильтров (табл. 2.3.7).

Показатели установки очистки газа от H_2S в Нью-Хоуп при различных концентрациях поглотителя, % (масс.)

Таблица 2.3.7

Показатели	Моноэтанолламин		Дигликольламин			
	15	50	40	40	50	60
Количество циркулирующего раствора, м ³ /ч	273	156	170	181	156	148
Потери поглотителя, м ³ /сут	0,25	0,95	0,47	0,19	0,19	0,13
Расход водяного пара, м ³ /ч	15,8	12,3	13,4	13,4	13,4	10,7
Скорость коррозии, мм/год	0.28	2,50	0,51	0,38	0,23	0,25
Расход ингибитора коррозии, л/сут	3,8	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
Расход антивспенивателя, л/сут	17	—	9,5	7,6	3,8	1,9
Срок службы фильтра, ч	48	4	72	144	200	240
Число фильтров, шт.	2	2	2	1	1	1

Насыщенный раствор ДГА рекомендуется регенерировать под вакуумом (13,3–18 кПа) при 160–170°C.

Основным недостатком ДГА по сравнению с аминовыми поглотителями является высокая растворимость в нем пропана и тяжелых углеводородов. Кроме того, при дигликольламиновом процессе имеет место сравнительно большая коррозия оборудования.

II.4. Очистка газов водными растворами метилдиэтанолamina

При использовании в качестве поглотителя сероводорода водных растворов моно- и диэтаноламинов происходит также глубокое извлечение из газов диоксида углерода. Отсутствие в составе товарного газа CO_2 снижает расходы на дожатие и транспортирование газа, так как этот компонент является балластом. Однако в ряде случаев нет необходимости в тонкой очистке газа от CO_2 , например, при подаче очищенного газа в топливную сеть, находящуюся вблизи ГПЗ, при закачке газа в пласт, при необходимости подачи на действующую установку дополнительного количества газа с большим содержанием сероводорода, нежели это предусмотрено по проекту и т.д. Поэтому большое практическое значение

имеет разработку процессов избирательного извлечения из газа сероводорода в присутствии диоксида углерода.

Одним из таких процессов является очистка газа водными растворами метилдиэтанолamina (МДЭА) [45]. МДЭА относится к третичным аминам. Он имеет низкое давление насыщенных паров, высокую устойчивость к разложению и минимальную коррозионную активность. Относительная высокая селективность МДЭА к H_2S в присутствии CO_2 объясняется меньшей способностью третичных аминов образовывать с диоксидом углерода карбаматы [46].

Необходимым условием обеспечения селективной сорбции H_2S является точный выбор числа тарелок абсорбера и времени контакта газ – МДЭА.

Результаты промышленных опытов по очистке газа раствором МДЭА даны в табл. 2.4.8.

Показатели установки очистки газа раствором МДЭА (для пяти замеров)

Таблица 2.4.8

Показатели	1	2	3	4	5
Сырьевой газ ($P=5,6$ МПа):					
расход, тыс. $m^3/ч$	36,53	36,81	36,81	37,83	35,68
температура, $^{\circ}C$	28,9	29,4	32,2	33,3	33,3
концентрация H_2S mg/m^3	76,5	88,7	85,7	88,7	84,1
концентрация CO_2 , %	3,52	3,47	3,47	3,47	3,48
Регенерированный раствор МДЭА [33% (масс)]:					
расход, $m^3/ч$	15,77	18,94	22,64	26,28	27,90
температура, $^{\circ}C$	36,1	37,7	43,9	46,1	48,9
концентрация H_2S mg/l	17,0	17,0	8,5	25,0	8,5
концентрация CO_2 , mg/l	851	918	720	765	982
Удельный расход амина, $л/м^3$	0,43	0,51	0,62	0,69	0,78
Степень насыщения амина, моль/моль	0,58	0,55	0,52	0,46	0,45
Время контакта газ – амин, с	3,51	2,93	2,45	2,10	1,99
Концентрация CO_2 в очищенном газе, %	1,85	1,58	1,34	1,16	1,13

В зависимости от удельного расхода раствора МДЭА степень извлечения CO_2 из газа составляла 50–67%. Во всех опытах остаточное содержание H_2S в

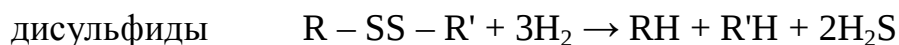
товарном газе составляло не более $1,2 \text{ мг/м}^3$, что ниже допустимой нормы ($5,7 \text{ мг/м}^3$).

ГЛАВА III. СЕРНИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ГИДРООЧИСТКИ БЕНЗИНОВ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

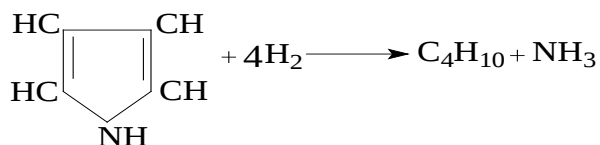
III.1. Основные реакции, протекающие при гидроочистке бензинов

В бензинах сернистые соединения представлены меркаптанами ($R-SH$), сульфидами ($R-S-R'$) и дисульфидами ($R-SS-R'$). Кроме указанных соединений, в бензиновых фракциях вторичного происхождения присутствуют непредельные углеводороды. При высоких температурах они склонны к полимеризации и образованию кокса.

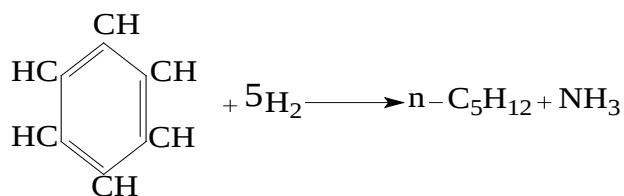
Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко гидрируются в соответствующие углеводороды при сравнительно мягких температурных условиях. Реакции гидрирования указанных сернистых соединений протекают следующим образом:



Азотистые соединения при гидроочистке превращаются в соответствующие парафины и аммиак:



пиррол



пиридин

Кислородные соединения превращаются в углеводороды и воду. Металлические примеси накапливаются на катализаторе и постепенно дезактивируют его.

Реакции гидрирования идут с выделением тепла, но поскольку суммарный тепловой эффект процесса невелик (20–87 кДж/кг сырья),

гидроочистка бензиновых фракций не сопровождается значительным повышением температуры в реакторе: на входе в него она составляет 330–350°C, на выходе – 370–380°C.

Объемная скорость подачи сырья находится в пределах 2,5–5,0 ч⁻¹, кратность циркуляции ВСГ от 80 до 300 нм³/м³ сырья.

При пуске блока гидроочистки на свежем катализаторе устанавливаются минимальные температуры, по мере падения активности катализатора их постепенно повышают.

Во избежание проявления резкой активности катализатора при пуске, пока он не осернен, температуру гидроочистки поддерживают на уровне 210–250°C.

Качество гидрогенизата проверяется в соответствии с графиком лабораторного контроля по содержанию серы, H₂S (проба на медную пластинку), азота, влаги и хлора. Повышенное содержание серы в гидрогенизате может быть обусловлено: понижением активности катализатора.

Пуск и эксплуатация блока гидроочистки. Пуску блока гидроочистки предшествуют подготовительные операции, связанные с очисткой аппаратуры и ее закрытием, опрессовкой и загрузкой катализатора в реактор. Все это должно производиться в соответствии с «Основными положениями», разработанными и утвержденными для гидроочистки бензиновых фракции.

Пуск блока гидроочистки начинается с операций сушки, восстановления и осернения катализатора гидроочистки в среде водородсодержащего газа риформинга с концентрацией водорода 70–90% при давлении не менее 1 МПа и расходе ВСГ не менее 200 нм³/м³.

При сушке в системе должно поддерживаться давление не менее 2,5 МПа, при этом температура поднимается ступенчато (10–15°C в час) и не должна превышать 200–230°C.

Длительность выдержки на той или иной температурной ступени определяется скоростью дренирования воды из сепаратора. Катализаторы

гидроочистки достигают максимальной активности при переходе входящих в их структуру металлов из окисной формы в сульфидную. Дозировка сернистых соединений зависит от типа катализаторов и способа его осернения и не должна превышать 6–8% от массы катализатора. Осернение начинают при температуре 230°C с подачей поэтапно расчетного количества сырья с постепенным подъемом температуры до 315°C и выдержкой до стабилизации концентрации сероводорода в газе на каждом этапе. Вся операция занимает 4–6 часов.

III.2. Классификация сернистых газов и процессов их очистки

Классификация сернистых газов. Содержание сероводорода и других серосодержащих компонентов в газе изменяется в широком интервале. При этом основным компонентом, влияющим на технико-экономические показатели переработки сернистых газов, является H_2S .

Несмотря на большой опыт переработки сернистых газов до настоящего времени нет их общепринятой классификации.

Согласно классификации, предложенной в работе [47], газы делятся на слабосернистые, малосернистые, сернистые и высокосернистые. Одновременно эти понятия увязаны с концентрацией серосодержащих компонентов в исходном газе и в газах, получаемых при регенерации абсорбентов. Учитывается также экономическая целесообразность производства серы из газов регенерации.

К слабосернистым отнесены те газы, в которых содержание сероводорода и тиоловой серы не превышает 20 и 36 мг/м³, то есть ниже допустимых норм по отраслевому стандарту ОСТ 51.40 – 83. Очистка таких газов от сероводорода не производится.

К малосернистым отнесены те газы, при переработке которых для утилизации газов регенерации поглотителей строительство установок производства серы является экономически нецелесообразным. Целью переработки таких газов является доведение в них содержания сернистых соединений, углеводородов и воды до норм отраслевого стандарта. Кислые

газы, получаемые при регенерации поглотителей на установках переработки малосернистых газов, как правило, сжигаются на факелах. К малосернистым можно отнести сырье ряда месторождений Центральной Азии.

К сернистым отнесены газы, при переработке которых для утилизации газов регенерации абсорбентов строительство установок производства газовой серы экономически целесообразно.

К месторождениям с высоким содержанием сернистых соединений отнесены такие, эксплуатация которых даже только для производства газовой серы является экономически целесообразной.

Количество сернистых соединений в газах указывается в мольных (объемных) долях и граммах на один кубический метр. Наряду с этим пользуются также таким показателем, как содержание общей серы в граммах на кубический метр, которое определяется по формуле

$$g = 32,064 \cdot 10 \cdot \frac{n_i y_i p_i}{M_i}$$

где g – содержание общей серы в газе, г/м³; y_i – объемное (мольное) содержание серосодержащего компонента в газе, %; p_i – плотность i – го серосодержащего газообразного компонента, кг/м³; M_i – молекулярная масса i -го серосодержащего компонента; n – число атомов серы в i -ом компоненте; 32,064 – атомная масса серы.

Из кислых компонентов газа на его показатели заметное влияние оказывают сероводород и диоксид углерода, так как концентрации остальных компонентов – серооксида углерода, сероуглерода, тиолов и т.д. незначительны.

Другие сернистые соединения (COS, CS₂, R-SH, R-S-R, R-S₂-R и т.д.), не оказывая заметного влияния на температуру гидратообразования, влагоемкость, коэффициент сжимаемости и коррозионность газа, существенно влияют на качество ингибиторов гидратообразования, абсорбентов и на процесс их регенерации.

Нормы на содержание диоксида углерода в составе газов не установлены. Однако, при переработке газов надо иметь ввиду, что CO_2 , являясь балластом, снижает теплотворную способность газа и эффективность работы газотранспортных систем.

Классификация процессов очистки газов. Для очистки газа от кислых компонентов применяют жидкостные процессы и процессы адсорбционной очистки [48,49].

Жидкостные процессы условно можно разделить на следующие группы:

1. Хемосорбционные процессы – процессы, основанные преимущественно на химическом воздействии H_2S и CO_2 с активной частью абсорбента. Наиболее распространенными реагентами этих процессов являются амины и щелочи.

2. Абсорбционные процессы – процессы, в которых извлечение кислых компонентов из газа происходит только благодаря их растворимости в абсорбентах. В качестве абсорбентов применяют N–метилпирролидон, гликоли, пропиленкарбонат, трибутилфосфат, метанол и др.

3. Комбинированные процессы – процессы, использующие смешанные – одновременно химические и физические поглотители. Из этих процессов наиболее широкое распространение получил процесс Сульфинол, где в качестве поглотителя используется сульфолан (диоксид тетрагидротиофена) в сочетании с каким–либо химическим поглотителем, В качестве химического поглотителя используют амины, в первую очередь диизопропаноламин (ДИПА).

4. Окислительные процессы – процессы, основанные на необратимом превращении поглощенного сероводорода в элементную серу. Примерами этих процессов могут быть процессы Джааммарко–Ветрокок или Стретфорд. В первом процессе в качестве поглотителя используется горячий раствор мышьяковых солей щелочного металла. Во время процесса поглощенный H_2S окисляется в элементную серу. В отношении CO_2 этот процесс является

обычным циклическим сорбционным процессом. Основным недостатком процесса является высокая токсичность применяемого поглотителя. В процессе Стретфорд в качестве поглотителя применяют водный раствор натриевых солей двух форм антрахинондисульфокислот.

Адсорбционные процессы [50]. В качестве адсорбента в этих процессах могут применяться активированные угли [51,52], молекулярные сита [53–57], природные цеолиты и др. [58–61].

Способ очистки газа выбирают с учетом таких факторов, как состав сырьевого газа, область применения газа (сырье для производства химических продуктов и т.д.), наличие определенной марки поглотителя и т.д. При этом основным фактором, определяющим способ и технологическую схему очистки газа, является концентрация в сырьевом газе H_2S и CO_2 .

Применение физических поглотителей предпочтительно при высоких парциальных давлениях кислых компонентов в сырьевом газе.

III.3. Выбор поглотителей и технологических схем процессов очистки от сернистых соединений

Выбор поглотителя является основной задачей технологии очистки газа от сероводорода, диоксида углерода, серооксида углерода, сероуглерода, тиолов и т.д. От правильного выбора поглотителя зависят не только качество газа, но и металло– и энергоемкость установок, а также вопросы охраны окружающей среды на объектах газовой промышленности. В ряде случаев от наличия остатков поглотителя в товарном газе зависит также эффективность дальнейшего использования газа в других отраслях промышленности.

Независимо от способов очистки газа поглотители должны отвечать ряду общих требований в частности, иметь:

- высокую поглотительную емкость по кислым компонентам в широком интервале их парциального давления в газе;
- низкие давления насыщенных паров, чтобы обеспечить их минимальные потери с очищенным газом;

- низкую вязкость при режимах эксплуатации абсорбера, чтобы обеспечить хороший контакт с газом;
- нейтральные свойства по отношению к ингибиторам, применяемым при добыче и обработке газов;
- низкую коррозионную активность;
- высокую устойчивость против окисления и термического разложения (низкие скорости старения);
- высокую устойчивость к побочным реакциям с различными примесями;
- устойчивость к пенообразованию;
- их температура кипения должна быть ниже температуры кипения всех компонентов газа, поглощаемых раствором, с тем, чтобы исключить их накопление в поглотителе.

Следует отметить, что на установках переработки газа попадание поглотителей в водоемы и почвы в том или ином количестве неизбежно. Поэтому они должны быть как можно менее ядовитыми и подвергаться полному биологическому разрушению. Кроме того, поглотители кислых компонентов должны быть дешевыми и не опасными для организма человека.

Таблица 3.3.9. Основные характеристики различных аминов

Показатели	МЭА	ДГА	ДЭА	ДИПА	ТЭА	МДЭА
Плотность при 20 °С	1,018	1,055	1,092	0,989	1,1258	1,03
Температура кипения, °С, при давлении:						
1,01 МПа	171	221	расп.	248,7	360	231
6,665 кПа	100	–	187	167	244	–
1,333 кПа	69	–	150	133	208	–
Температура замерзания, °С	10,5	–9,5	28	42,0	21,2	–2,1
Давление насыщенных паров при 20 °С, Па	48	1,3	1,3	<1,3	<1,3	1,3
Динамическая вязкость, 10 ^{–3} Па·с	24,1 (20°С)	26 (24°С)	380 (30°С)	198 (45°С)	1013 (45°С)	101 (20°С)
Теплота парообразования при 0,102 МПа, кДж/кг	1488	918	1207	773	964	–
Теплота реакции, кДж/кг						
с Н ₂ С	1510	1570	1190	1220	930	1050
с СО ₂	1920	1980	1520	1630	1470	1340
Удельная теплоемкость раствора при 80°С, кДж/(кг·К)	4 (15 %)	3,4 (60%)	3,9 (30%)	3,7 (40%)	–	–
Предпочтительное содержание аминов в применяемом растворе % (масса)	10–20	50–65	20–40	20–40	–	–
Поглотительная емкость раствора, м ³ /м ³	7,5–30	15–52	22–72	15–60	–	–
Коэффициент теплопередачи в рекуперативном теплообменнике «тощий – насыщенный» раствор, Вт/(м ² ·К)	793	460	595	567	–	–
Растворимость в воде при 20°С, % (масс.)	полн.	–	96,4	87	полн.	полн.
Константа диссоциации при 20°С	5·10 ^{–5}	–	6·10 ^{–5}	–	3·10 ^{–7}	
Коэффициент рефракции при 20°С	1,4539	–	1,4776	–	1,4852	

В той или иной степени указанным требованиям отвечают алканоламины, из которых 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).

Характеристики этих аминов приведены в табл. 3.3.9, 3.3.10 рис.3.3.14, а,б,в,г.

Характеристика структуры аминов

Таблица 3.3.10

Амины	Структура	Молекулярная масса	Число функциональных групп		
			N-H	-OH	-CH _m
МЭА	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	61,1	1	1	2
ДГА	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1	1	4
ДЭА	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	105,1	1	2	4
ДИПА	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	133,2	1	2	6
ТЭА	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	149,2	1	3	6
МДЭА	$\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	119,2	1	2	5

Добавление воды в амины приводит к снижению температуры застывания и вязкости растворов, благодаря чему становится возможным вести процесс очистки газа при относительно низких положительных температурах.

С ростом концентрации аминов в растворе давление насыщенных паров над ними увеличивается (табл. 3.3.11).

Давление насыщенных паров водных растворов этаноламинов (ЭА) различной концентрации

Таблица 3.3.11

Массовая доля амина, %	Температура, °С	Давление насыщенных паров, Па			Массовая доля амина, %	Температура, °С	Давление насыщенных паров, Па		
		моно-ЭА	Ди-ЭА	три-ЭА			моно-ЭА	ди-ЭА	три-ЭА
25	30	4	0,4	0,4	75	30	30,7	3,3	1,9
	50	13,3	0,13	0,13		50	107	13,3	6,7
	75	53,3	5,7	5,2		75	384	64	26,7
	100	168	20	17,3		100	1273	243	92
50	30	9,3	1,3	0,7	100	30	110	12	6,5
	50	30,7	4,9	2,5		50	441	48	22,7
	75	121	21,3	10,4		75	1840	221	95
	100	403	73,3	36,0		100	6678	841	312

По степени замещения центрального атома азота алкильными радикалами амины делятся на первичные (МЭА, ДГА), вторичные (ДЭА, ДИПА) и третичные (ТЭА, МДЭА). Амины содержат три типа функциональных групп (см. табл. 3.3.9, 3.3.10). Влияние указанных групп на свойства аминов характеризуется следующим образом:

- увеличение числа метиленовых групп повышает растворимость амина в углеводородах и снижает растворимость в воде;
- окси–группы снижают давление насыщенных паров аминов над раствором; увеличение их числа в молекуле повышает растворимость амина в воде и снижает растворимость в углеводородах;
- амино–группы придают основность их водным растворам, оказывают незначительное влияние на растворимость углеводородов в аминах.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод о наивысшей избирательной способности ДЭА в отношении углеводородов, вследствие высокого числа окси-групп (две) и низкого числа метиленовых групп (четыре). Углеводороды в МЭА и ДИПА имеют близкие растворимости. ДГА имеет лишь одну окси- и среднее число метиленовых групп, поэтому у него самое большое сродство к углеводородам и, следовательно, низкая избирательность по отношению к ним.

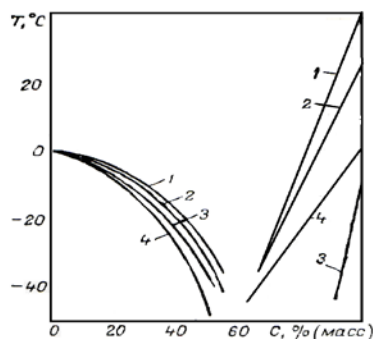


Рис.3.3.14а. Зависимость температуры застывания растворов аминов от концентрации растворов. 1 – ДЭА; 2 – ДИПА; 3 – ДГА; 4 – МЭА

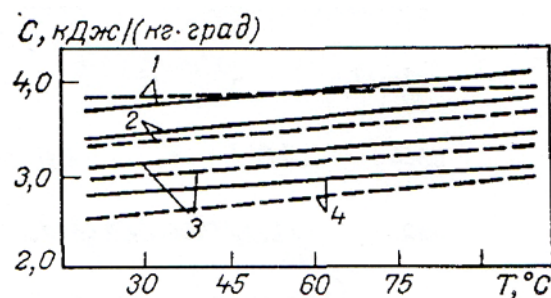
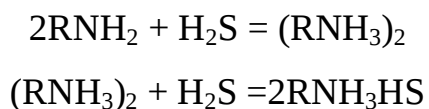


Рис.3.3.14б. Зависимость теплоемкости С растворов аминов различной концентрации ----МЕА, - - - - ДЭА

Процесс очистки газов от H_2S и CO_2 основан на том, что они при растворении в воде диссоциируют с образованием слабых кислот, амины являются слабыми основаниями. При взаимодействии аминов с кислыми газами образуются соли, за счет чего происходит очистка газа. Образующиеся соли легко разлагаются при нагревании насыщенного раствора. Для МЭА эти реакции описываются следующими уравнениями:



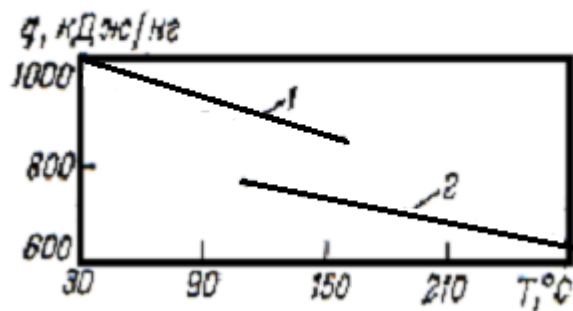


Рис.3.3.14в. Зависимость теплоты испарения q МЭА (1) и ДЭА (2) от температуры: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75, 4 – 100%

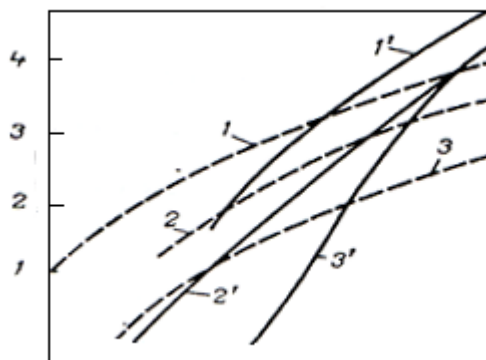
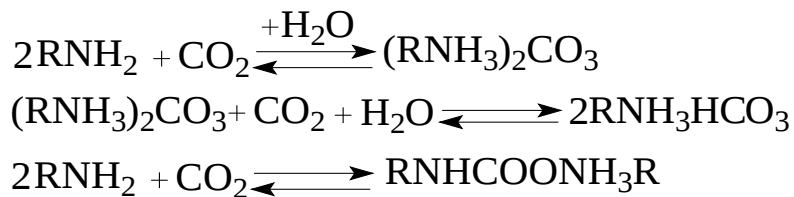


Рис.3.3.14г. Парциальное давление p H_2S (1, 2, 3) и CO_2 (1', 2', 3') над растворами в зависимости от степени насыщения a при 40°C: 1, 1' – 33% ДИПА, 2, 2' – 26% ДЭЛ, 3, 3' – 15% МЭА



где R – группа $HO - CH_2 - CH_2 -$.

Согласно принципу Ле – Шателье понижение температуры и повышение давления способствуют протеканию реакции в прямом направлении, а повышение температуры и понижение давления – в обратном направлении. Это положение является определяющим при выборе режимов очистки газа и

регенерации насыщенного абсорбента. Указанные реакции протекают с выделением тепла.

Первичные амины, являясь более сильными основаниями, чем вторичные и третичные, легче вступают в реакцию с H_2S и CO_2 и образуют более прочную связь с ними, т.е. труднее регенерируются. Из всех аминов для очистки газов от сероводорода и диоксида углерода наибольшее применение нашли моно- и диэтаноламин, что объясняется их высокими реакционной способностью и поглотительной емкостью. МЭА наиболее дешевый и имеет такие преимущества, как высокая реакционная способность, стабильность. Кроме того, раствор МЭА относительно легче регенерировать и очищать от различных примесей. Высокая поглотительная емкость растворов МЭА по сравнению с ДЭА еще объясняется тем, что молекулярная масса МЭА на 44 единицы или в 1,72 раза меньше. Следовательно, для образования растворов МЭА одинаковой молярной концентрации требуется в 1,72 раза меньше.

Основным недостатком МЭА является его необратимое взаимодействие с серооксидом углерода с образованием нерегенерируемых соединений, что увеличивает его потери (рис.3.3.15).

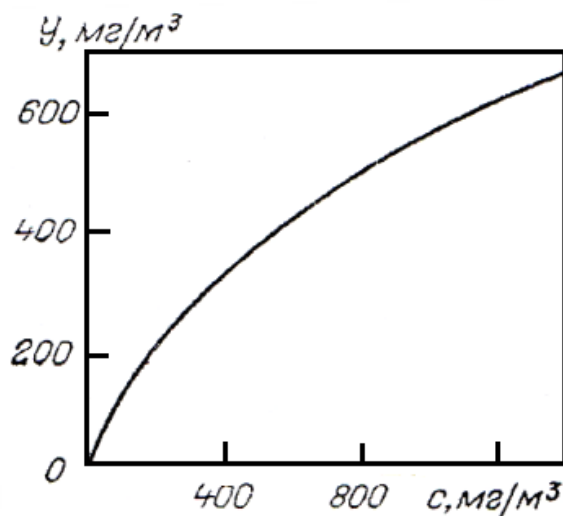


Рис.3.3.15. Потери q МЭА в зависимости от содержания CO_2 в сырьевом газе

При наличии в газе COS и CS_2 для очистки газа широко используют водные растворы диэтаноламина. Продукты реакции ДЭА этими соединениями легко диссоциируются в условиях регенерации насыщенного раствора. Другим преимуществом ДЭА является его высокая избирательность, так как растворимость углеводородов в растворах МЭА выше, чем в растворах ДЭА. ДЭА по сравнению с МЭА имеет и такие преимущества как низкая упругость паров, возможность использования раствора высокой концентрации.

С повышением температуры абсорбции снижается растворимость углеводородов в аминowych растворах, следовательно, увеличивается их избирательность по отношению к кислым компонентам. Однако повышение температуры приводит к увеличению влагонасыщенности обработанного газа. Вследствие этого увеличиваются эксплуатационные расходы на дальнейшую подготовку газа (повышается количество подаваемого в систему ингибитора гидратообразования или осушителя, возрастает металло – и энергоемкость блока регенерации, расход тепла на охлаждение газа и т.д).

Понижение температуры процесса позволяет увеличить производительность абсорберов и уменьшает эксплуатационные расходы на дальнейшую обработку газа. Однако это несколько увеличивает растворимость углеводородов в растворе, что снижает его избирательность. Кроме того, повышается вероятность гидратообразования в системе.

С повышением концентрации аминов в растворе уменьшается его удельный расход, что позволяет снизить расход энергии на циркуляцию раствора в системе и в блоке регенерации насыщенного раствора. Кроме того, уменьшится удельная металлоемкость установки, и в первую очередь блока регенерации.

Однако повышение концентрации аминов в растворе приводит к следующим отрицательным последствиям:

- увеличивается скорость деструкции аминов;

- повышается количество поглощенных кислых компонентов в единице массы раствора, что приводит к увеличению ее температуры за счет теплоты реакции;

- в связи с увеличением температуры раствора и его концентрации имеет место повышенный унос реагента;

- уменьшается избирательность раствора по отношению к углеводородным компонентам газа;

- повышается температура низа десорбера, что приводит к увеличению скорости коррозии в блоке регенерации. С повышением температуры увеличивается также скорость реакции разложения (деструкции) амина.

Предложен интересный способ утилизации малосернистых газов, полученных при регенерации аминов. Этот способ основан на неравномерности выделения H_2S и CO_2 из раствора в условиях десорбера. На опытной установке Мубарекского ГПЗ определяли характер изменения концентраций H_2S и CO_2 по высоте десорбера в растворе МЭА (рис.16).

Как следует из рис.3.3.16, основное количество H_2S из раствора выделяется в верхней, а CO_2 – в нижней части десорбера. Таким образом, при организации вывода части газов с одной из верхних тарелок десорбера можно получить газ, пригодный к переработке для получения элементной серы.

При низком значении отношения $H_2S : CO_2$ в сырьевом газе для получения кислых газов с высоким содержанием сероводорода газ можно подвергнуть двухстадийной переработке: на первой ступени извлекать из него H_2S , а на второй – CO_2 и остаточное количество H_2S .

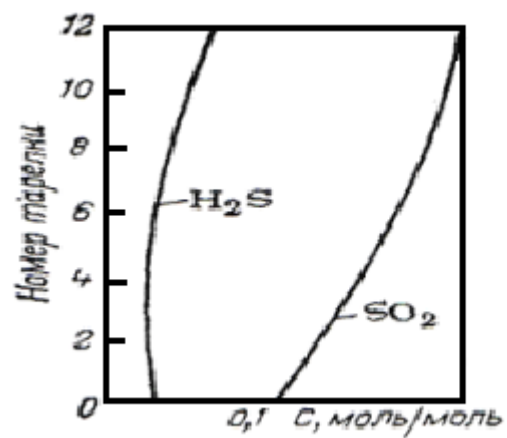


Рис.3.3.16. Изменение насыщения C раствора амина H_2S и CO_2 по высоте десорбера

Глава IV. ОЧИСТКА РАСТВОРОВ АМИНОВ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Как было указано выше, при эксплуатации установок очистки газов от кислых компонентов происходит поглощение абсорбентом продуктов коррозии и побочных реакций, механических примесей, минеральных солей, вносимых в систему пластовой водой и водой, используемой для поддержания состава абсорбентов, и т.д. Эти примеси частично выделяются в буферных емкостях и при десорбции кислых компонентов. Другая часть примесей осаждается на поверхностях аппаратов и коммуникаций и накапливается в растворах, что приводит к снижению поглотительной емкости растворов, повышению их потерь и ухудшению качества товарного газа.

Серьезные осложнения в работе установок очистки газов вызывает также осаждение различных примесей на поверхностях труб и оборудования: повышаются потери давления в системе, снижается эффективность теплообменных процессов, увеличиваются потери тепла и т.д. Поэтому во всех установках переработки кислых газов предусматривается очистка растворов поглотителей от посторонних примесей. Для этой цели применяют процессы вакуумной перегонки и фильтрации, а в ряде случаев оба процесса.

Наиболее распространенным для очистки поглотителей кислых компонентов от различных примесей является процесс фильтрации. Этот процесс включает в себя, как правило, две ступени: на первой производится грубая очистка раствора от твердых примесей на различных фильтрах, а на второй – его тонкая очистка от растворенных примесей. Последний процесс осуществляется с применением различных адсорбентов или ионитных фильтров. Чаще всего применяется адсорбционный способ. При этом только часть раствора после грубой очистки подвергается дополнительной фильтрации с целью извлечения из него более мелких частиц и растворенных веществ.

В качестве адсорбентов для очистки растворов от примесей используют активные угли различных марок, ряд характеристик которых дан в табл. 4.1.12.

Характеристика пористой структуры углей различных марок

Таблица 4.1.12

Показатели	СКТ – 6	АС – 35	АГ – 2	АР – 3	КАД йодный
Размер гранул, мм	1,5	1,5	1,5 – 2,0	2,75 – 5,5	2,0 – 5,0
Масса литра, г	380	420	600	550	380
Суммарная пористость, см ³ /г	1,13	0,85	0,6	0,7	1,0
Удельная поверхность переходных пор, м ² /г	178	1150	33	48	110

Различают два предельных структурных типа активных углей: первый тип имеет преимущественно узкие микропоры с диаметром $2 \cdot 10^{-6}$ мм, второй – микропоры диаметром от $2 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-6}$ мм.

Истинная плотность углей составляет 1,75–2 т/м³ кажущаяся 0,4–1,0 т/м³, насыпная 0,2–0,6 т/м³. Удельная теплоемкость такого сухого активного угля 0,84 кДж/(кг К), коэффициент теплопроводности при 30°C – 0,16–0,27 Вт/(м К). В воздушной среде уголь воспламеняется при температуре ниже 200°C.

Количество раствора, подаваемого на различные ступени очистки, зависит от степени его насыщения различными примесями, состава самих примесей, а также конкретных условий эксплуатации установок очистки газов от кислых компонентов.

Блоки фильтрации различаются конструкцией аппаратов, применяемыми фильтрующими материалами, периодичностью циклов и т.д., а схемы фильтрации – также способом приготовления фильтрующих материалов.

На рис.4.1.17 показана схема одностадийной фильтрации, которая включает в себя мешалку, насосы и фильтры периодического действия. Фильтрация раствора происходит следующим образом. В мешалку засыпают целлюлозу и

образовавшаяся водная суспензия подается в фильтр. Фильтр представляет собой барабан, внутри которого на перфорированный полый вал насажены сетчатые диски с ячейками 0,5–1 мм. Диски приводятся во вращение при подаче суспензии в аппарат. Целлюлоза накапливается на сетке и образует фильтрующий слой. При достижении определенной толщины слоя подача суспензии прекращается, после чего мешалка освобождается от остатков суспензии целлюлозы и промывается водой. Затем в мешалку засыпается активный уголь и подается вода. В том же порядке, что и на первой стадии, образуется фильтрующий слой. Таким образом получается двухслойный фильтр. Нижний слой – целлюлозный выполняет роль фильтра грубой очистки, верхний слой предназначен для улавливания более мелких частиц.

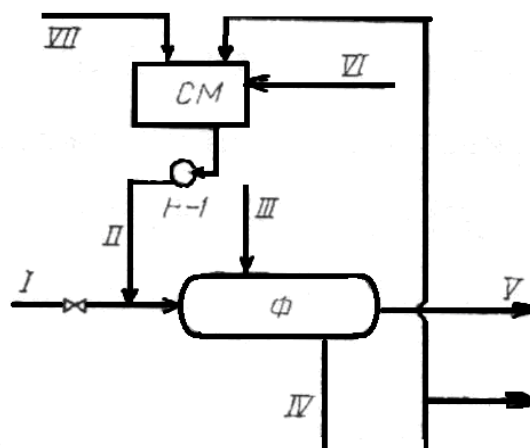


Рис.4.1.17. Принципиальная технологическая схема одностадийного процесса очистки раствора амина:

Ф – фильтр; СМ – смеситель; Н-1 – насос; I – исходный раствор; II – суспензия; III – вода; IV – отработанная вода; V – очищенный раствор; VI – активированный уголь; VII – порошок вискозы (целлюлозы).

После приготовления фильтра через него пропускают аминовый раствор. При фильтрации амина диски не вращаются. Насыщение фильтра механическими примесями контролируется путем замера в нем перепада давления.

В настоящее время для очистки раствора используют схему с двумя периодически работающими адсорберами. При этом обеспечивается автономность приготовления фильтрующих слоев и стадий адсорбции и регенерации. Кроме того, предусмотрена фильтрация раствора от угольной пыли.

Адсорбционная установка очистки аминного раствора имеется на Мубарекском ГПЗ. Часть раствора амина проходит непрерывную фильтрацию через два механических и два угольных фильтра (рис.4.1.18). Механические фильтры имеют диаметр 406 и высоту 1300 мм и работают при 145 – 150°C и 1,43 МПа. Каждый механический фильтр оборудован дифференциальным манометром и уровнемером. Угольные фильтры имеют диаметр 610 и высоту 2500 мм. Они загружены активным углем с частицами размером 8х3 мм.

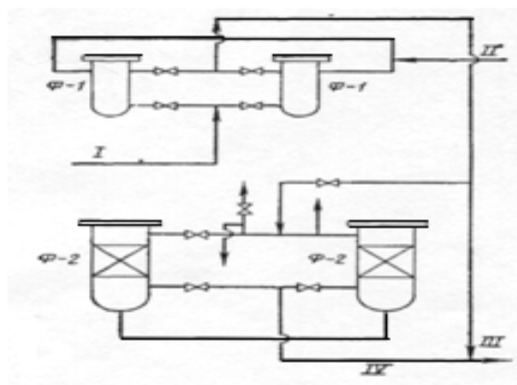


Рис.4.1.18. Принципиальная схема фильтрации раствора амина Ф-1 – механические фильтры; Ф-2 – угольные фильтры; I – исходный раствор ДЭА; II – промывочная вода; III – частично очищенный раствор ДЭА; IV – тонко очищенный раствор ДЭА

Установка работает по следующей схеме. Часть циркулирующего в системе аминного раствора – одна треть от общего количества поступает в один из механических фильтров для очистки от механических примесей. Затем около 10% отфильтрованного раствора поступает в один из адсорбционных фильтров. После очистки от растворенных примесей раствор амина объединяется с другой частью раствора и подается в блок очистки газа от кислых компонентов.

Накопление механических и растворенных примесей в фильтрах контролируется перепадом давления в них. При определенном значении последнего фильтры переключаются на регенерацию. В этот период в цикл очистки включаются другие фильтры.

Раствор после фильтрации анализируют. При снижении фильтрационных свойств угля раствор становится мутный, окрашенный. В этом случае производится регенерация угля.

Приведены результаты испытаний активных углей марок АР-3, БАУ[51], КАД-йодный, АГ-5, АГН, СКТ и ОУ в условиях Мубарекского ГПЗ. Наиболее высокую активность по извлечению пенообразующих веществ показали угли АГ-3 и АГ-5. При этом активность угля АГ-3 по пенообразующим примесям составила 15–17% (масс.). На основании исследования на первой очереди Мубарекского ГПЗ введены в эксплуатацию два адсорбера для очистки аминовых растворов активным углем марки АГ-3. Такие адсорберы установлены на линии регенерированного раствора и имеют следующие характеристики: высота – 4,1м, диаметр – 2,6м, объем загружаемого угля – 11,6м³, нагрузка по раствору 17,7м³/ч при объемной скорости 1,5ч⁻¹.

После внедрения адсорбционной очистки части циркулирующего раствора от примесей пенообразование в абсорберах уменьшалось в 20 – 30 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании анализа литературных данных и информации из Интернета по усовершенствованию технологии аминовой очистки серосодержащих газов, получаемых в процессе гидрокрекинга бензина составлен обстоятельный литературный обзор.

2. Рассмотрев варианты процесса очистки газа водными растворами аминов. Установлено, что наиболее широко применяемым является вариант аминовой очистки газа с разделенными потоками подачи раствора, а также вариант аминовой очистка газа с разветвленными потоками раствора разной степени регенерации.

3. Рассмотрена очистка двух потоков природного газа: малосернистого, содержащего примерно 0,3% (об.) H_2S из месторождений Северный Муборек и Южный Муборек и др. и высокосернистого из месторождения Уртабулак с содержанием 10% (об.) H_2S и CO_2 .

Массовая доля моноэтаноламина в растворе составляла 8 – 12% отношение жидкость – газ находилось в пределах 1,3 – 1,9 д/м³. при температуре регенерации 118 – 120°C остаточное содержание CO_2 в регенированных растворах составляло 0,12 – 0,16 моль/моль, а H_2S 0,012 – 0,028 моль/моль. При этом содержание H_2S в выходящем из абсорберов газе не превышало 20 мг/м³.

4. Охарактеризованы сернистые соединения гидроочистки бензинов и показана их классификация, а также основные реакции, протекающие в этом процессе. Установлено, что реакции гидрирования идут с выделением тепла, но поскольку суммарный тепловой эффект процесса невелик (20 – 87 кДж/кг сырья), гидроочистка бензиновых фракций не сопровождается значительным повышением температуры в реакторе: на входе в него она составила 330 – 350°C, на выходе 370 – 380°C.

5. Определены основные требования к поглотителям, применяемым при очистке природных газов. Они должны иметь высокую поглотительную емкость

по кислым компонентам в широком интервале их парциального давления в газе, низкие давления насыщенных паров, чтобы обеспечить их минимальные потери с очищенным газом, низкую вязкость при режимах эксплуатации абсорбера, чтобы обеспечить хороший контакт с газом, низкую взаиморастворимость с углеводородами и др.

6. Установлено, что наилучшим путем аминовых очистки растворов от примесей является адсорбционный, а адсорбентами активные угли, которые представляют собой мелкопористые вещества в виде зерен, состоящих, в основном, из аморфного углерода и содержащих примеси – золу и смолистые вещества.

В настоящее время для очистки растворов используют схему с двумя периодически работающими адсорберами. При этом обеспечивается автономность приготовления фильтрующих слоев и стадий адсорбции – десорбции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. И.А. Каримов Мировой финансово – экономический кризис, пути и меры его преодоления в условиях Узбекистана. Ташкент, Узбекистан, 2000, 48с.
2. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. М., Химия, 1978, 277 с.
3. Справочник нефтепереработчика. М., Химия, 1989, 464 с.
4. Основные процессы и аппараты химической технологии. Под редакц. Дытнерского Ю.И., М., Химия, 1991, 496 с.
5. Гальперин Н.И. Основные процессы и аппараты химической технологии, М., Химия, 1981, Т – 1, 384 с.
6. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии, М., Химия, 1973, 752 с.
7. Альперт Л.З. Основы проектирования химических установок, М., Высшая школа, 1982, 304 с.
8. Лащинский А.А., Толчинский А.Р. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры, Л., Машиностроение, 1970, 752 с.
9. Паникаров И.И., Поникаров С.И., Рачковский С.Е. Расчеты машин и аппаратов химических производств и нефтегазопереработки. М., Альфа – М, 2008, 716 с.
10. Колонные аппараты. Каталог. М., ЦНИИНТИхиммаш., 1978, 31 с.
11. Дытнерский Ю.И. Химическое и нефтяное машиностроение, 1964, №3, с. 13 – 15.
12. Касаткин А.Г., Дытнерский Ю.И., Кочергин И.В. Тепло и массоперенос. Т – 4, Минск, Наука и Техника, 1966, с. 12 – 17.
13. Хоблер Т. Массопередача и абсорбция., Л., Химия, 1964, 479 с.
14. Прейскурант №23–03. ч.2. Нефтехимическое оборудование, М., Прейскурантгиз, 1981.

15. Промышленные теплообменные процессы и установки. Под. редакц. А.М. Бакластова, М., Энергоатомиздат, 1986, 327 с.
16. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукамел А.С. Теплопередача. М., Энергоиздат, 1981, 417 с.
17. Справочник по теплообменникам, М., Энергоатомиздат, 1987, Т – 1, 561 с., Т – 2., 352 с.
18. William L. Leffler. Second edition. Petroleum Refining, Pewn Well Books, Oklahoma, USA, 224 p.
19. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. ч. III., 6–ое издание, М., Химия, 1978, 474 с.
20. Дорин А.П., Пугач И.А. Технология разделения углеводородных газов., М., Химия, 1975, 176 с.
21. Соркин Я.Г. Особенности переработки сернистых нефтей и охрана окружающей среды., М., Химия, 1975, 296 с.
22. Коуль Л.Л., Розенфельд и Б. Очистка газов. М., Гостоптехиздат, 1992, 396 с.
23. Страус В. Промышленная очистка газов. Пер. с англ. Ю.Я. Косого, М., Химия, 1981, 616 с.
24. Дианов В.Г. Автоматизация процессов в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности., М., Химия, 1998, 328 с.
25. Автоматическое регулирование и регуляторы в химической промышленности., М., Химия, 1978, 376 с.
26. Химия и переработка углеводородов, Специальный выпуск М., Недра, 1978, №9.
27. Щербин В.А., Гринберг Я.М. Холодильные станции и установки., М., Химия, 1979, 376 с.
28. Марсиа А.А. и др. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом., 1979, №9, с. 103 – 108.

29. Тюмкин С.В. и др. Нефтепереработка и нефтехимия 1981, №6, с. 19 – 21.
30. Станчева З.С. и др. В кн. «Совершенствование процессов сероочистки углеводородного сырья и газофракционирования», ЦНИИНефтехим., 1980, с. 63 – 66.
31. Гриценко А.И., Бекиров Т.М., Стрючков В.М., Аконова Г.С. Опыт эксплуатации установок очистки газа от кислых компонентов на Оренбургском и Мубарекском ГПЗ., М., ВНИИЭ газпром, 1979, 59 с.
32. Бабиев Г.Н., Стрючков В.М. Подготовка и переработка газа и газового конденсата., М., ВНИИЭ газпром, 1979, №8, с. 1 – 3.
33. Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Будзиевский Н.В. Подготовка и переработка газа и газового конденсата., М., ВНИИЭ газпром, 1977, №1, с. 9 – 13.
34. Астахов В.А., Суэтин Ю.И. Газ. пром., 1983, №11, с. 32 – 35.
35. Стрючков В.М., Подлегаев Н.И., Николаев В.Ю. Переработка газа и газового конденсата., М., ВНИИЭ газпром, 1983, №6, с. 8 – 13.
36. Черномырдин В.С. Газпром, 1975, с. 35 – 38.
37. Радкевич В.В., Самарин А.А., Черногмырдина Н.А. Газ. пром., 1980, №10, с. 48 – 49.
38. Бекиров Т.М., Немков В.В. Подготовка и переработка газа и газового конденсата., М., ВНИИЭ газпром, 1978, №11, с. 27 – 32.
39. Digman J.C., Moore M.E. Hydrocarbon Processing, 1968, №6 – 7, p. 138 – 140.
40. Oil and gas J., 1967, v. 67, №23, p. 67 – 69.
41. Oil week. 1974, v. 24, №46 – 47, p. 24.
42. Oil and gas J., 1966, v. 64, №8, p. 83 – 86.
43. Gas. 1969, v. 65, №6, p. 52 – 58.
44. Oil and gas J., 1976, v. 74, №34, p. 130 – 132.

45. Coldstein A., Edelman A. Oil and gas J., 1984, v. 82, №29, p. 70 – 76.
46. Daviet Y. Hydrocarbon Progessing, 1984, v.63, №5, p. 79 – 82.
47. Бекиров Т.М., Шаталов А.Т., Шугорев В.Д., Гален Н.Н. Современное состояние технологии сбора и подготовки к транспорту сернистых конденсатов., М., ВНИИЭ газпром, 1985, 54 с.
48. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Вояков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов. М., Химия, 1981, 472 с.
49. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов., М., Недра, 1980, 283 с.
50. Кальцев Н.В. Основы адсорбционной техники., М., Химия, 1976, с. 581.
51. Дубинин М.М. Активированные угли., И., 1966.
52. Чернышева Л.Г. Автореф... к.х.н., Ташкент, 1971, 23 с.
53. Рябова Н.Д. Адсорбенты для светлых нефтепродуктов. Ташкент, изд – во «ФАН» РУз, 1975, 168 с.
54. Пигудова Л.И. и др. Синтетические цеолиты., М., изд – во АН СССР, 1962.
55. Новикова О.С. Термографическое исследование некоторых синтетических цеолитов. Автореф... к.х.н., М., 1966, 20 с.
56. Технические условия на синтетические цеолиты М., 1963.
57. Адсорбционные свойства природных и синтетических сорбентов., Ташкент, изд – во «ФАН» УзССР, 1969.
58. Агзамходжаев А.А. Природа и проявление адсорбционных центров глинистых сорбентов в физической и химической адсорбции. Автореф... д.х.н., Л., 1987, 32 с.
59. Муминов С.З., Арипов Э.А. Исследования в области термодинамики и термохимии адсорбции на глинистых минералах., Ташкент, ФАН, 1970, 252 с.
60. Арипов Э.А. Адсорбция, устойчивость, структурообразование в минеральных дисперсиях., Ташкент, ФАН, 1978, 280 С.

61. Арипов Э.А. Активные центры природных минеральных дисперсий, Ташкент, ФАН, 1993, 200 с.
62. Рахманбердиев Н.Т., Игамкулова Н.А., Абсалямова Г.М. Анализ процесс очистки газа водными растворами аминов.
63. Рахманбердиев Н.Т., Игамкулова Н.А., Абсалямова Г.М. Серосодержащие газы процесса гидроочистки бензина.

ПРИЛОЖЕНИЕ