

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

БУХАРСКИЙ ИНЖИНЕРНО - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 622.684

Юсупов Тимур Абдусаламович

**Применение современных технологий в системах подготовки газа и
конденсата на высокосернистых месторождениях Узбекистана**

**5А 311902 – «Эксплуатация машин и оборудования нефтегазовых
месторождений»**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискания академической степени магистра

Научный руководитель:

к.т.н. Шарипов К.К.

Бухара-2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Осушка природных газов и сравнительные характеристики осушителей	12
1.1. Жидкие осушители.....	13
1.1.1. Физико-химические свойства сернистых примесей природного газа... 16	16
1.1. 2. Физико-химические свойства этаноламинов и их водных растворов... 18	18
1.2. Механизм поглощения H ₂ S, CO ₂ и других сернистых компонентов..... 30	30
1.2.1. Растворимость H ₂ S и CO ₂ в водных растворах этаноламинов..... 33	33
1.2.2. Технологические схемы процесса очистки газа водными растворами аминов..... 40	40
ГЛАВА II. Адсорбционная очистка природного газа от сернистых соединений и изучения новых технологий очистки природного газа 46	46
2.1. Адсорбция цеолитами..... 46	46
2.1.2. Регенерация цеолитов в процессе сероочистки природного газа 60	60
2.1.3. Техничко-экономические показатели цеолитного способа очистки природного газа..... 71	71
2.2.1 Очистка природного газа абсорбентами на основе этаноламина..... 75	75
2.2.2. Очистка газа высококонцентрированными растворами диэтанолламина..... 76	76
2.2.3. Селективная очистка газа от сероводорода растворами метилэтанолламина..... 78	78
2.3. Очистка газа смешанным абсорбентом МДЭА+ДЭА..... 80	80
2.3.1. Растворимость углеводородов в простых алкиловых эфирах этиленгликолей..... 84	84
2.4. Новые технологии переработки природного и попутного газа..... 86	86
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 93	93
Список используемой литературы..... 128	128

АННОТАЦИЯ

В данной работе рассмотрена подготовка месторождений газа и конденсата с высоким содержанием серы в Узбекистане, магистральных газопроводов для достижения продолжительности периода эксплуатации, атмосферы и окружающей среды и уменьшение количества ядовитого газа, добытого из газовой смеси серы в различных отраслях народного хозяйства для достижения эффективного использования анализа сырого газа и конденсата с использованием современных методов, были изучены их физико-химические свойства.

АННОТАЦИЯ

Ушбу диссертация ишида Ўзбекистондаги юқори олтингугуртли конларда газ ва конденсатни тайёрлашда магистрал газ қувурлари эксплуатация даврида давомийлигига эришиш, атмосфера ва атроф мухитга чиқаётган захарли газ миқдорининг камайишига ва газ аралашмасидан ажратиб олинган олтингугуртни халқ хўжалигининг турли тармоқларида самарали ишлатилишига эришиш учун газ ва конденсат хомашёсини таҳлил қилишда турли хил замонавий усуллардан фойдаланиб уларнинг физик – кимёвий хоссалари ўрганиб чиқилди.

SUMMARY

In this work the preparation of gas fields and condensate from the high sulfur content in Uzbekistan, the main gas pipelines to achieve duration of the period of operation, the atmosphere and the environment, and reduce the amount of poisonous gas produced from a gas mixture of sulfur in various sectors of the economy in order to achieve efficient use of the analysis of the crude of gas and condensate by modern methods have been studied their physico-chemical properties.

Введение.

Доклад Президента Республики Узбекистан Ислама Каримова на расширенном заседании Кабинета Министров, посвященном итогам социально-экономического развития страны в 2015 году и важнейшим приоритетным направлениям экономической программы на 2016 год.

В повестке дня расширенного заседания Кабинета Министров – итоги экономического и социального развития страны за истекший 2015 год и утверждение важнейших приоритетов развития экономики страны на 2016 год.

Анализируя поступательное продвижение страны по пути демократических преобразований и устойчивого развития, мы имеем все основания заявить о том, что в истекшем году сделаны решительные шаги в осуществлении принципиально важных реформ, направленных на достижение нашей главной цели – выйти на уровень развитых демократических государств мира с сильной социально ориентированной экономикой, обеспечивающей достойный уровень и качество жизни наших людей.

Речь, прежде всего, идет о реализации всесторонне продуманной Программы, направленной на обеспечение глубоких структурных преобразований, надежной защиты интересов частного предпринимательства и малого бизнеса и, что принципиально важно, – в законодательном, нормативно- правовом и практическом, как это предусмотрено в нашей Конституции, обеспечении приоритетной роли частной собственности, поступательного сокращения присутствия государства в экономике Узбекистана.

Признано целесообразным на этом этапе нашего развития под прямым управлением государства сохранить только предприятия, осуществляющие добычу и переработку углеводородного сырья, драгоценных и цветных металлов, урана, а также стратегические инфраструктурные отрасли естественных монополий – железные и автомобильные дороги, авиационные

перевозки, генерирование электроэнергии, электрические и коммунальные сети.

Была поставлена задача и созданы условия для массовой продажи государственных активов, в первую очередь иностранным инвесторам. Так, по «нулевой» выкупной стоимости было реализовано на конкурсной основе новым инвесторам 506 имущественных комплексов с принятием инвесторами инвестиционных обязательств в размере около 1 триллиона сумов и 40 миллионов долларов США, а также созданием около 22 тысяч новых рабочих мест.

Среди введенных в строй объектов особо хотел бы отметить построенный совместно с южнокорейскими инвесторами и специалистами Устюртский газохимический комплекс на базе месторождения Сургиль. Этот комплекс стоимостью свыше 4 миллиардов долларов является одним из самых современных высокотехнологичных и крупных производств в мире. Его ввод в эксплуатацию позволит получать ежегодно 83 тысячи тонн полипропилена, который до этого импортировался в республику, увеличить объем производства полиэтилена в 3,1 раза, трудоустроить более 1 тысячи высококвалифицированных специалистов.

Определяя основные приоритеты социально-экономического развития нашей страны на 2016 год, мы не можем не учитывать серьезные проблемы, возникающие в связи с продолжающимся глобальным кризисом, резким сокращением спроса, неопределенностью и существенно возросшей жесткой конкуренцией на мировых рынках, падением темпов роста производства и всеми вытекающими отсюда последствиями, коснувшимися большинства государств в мире.

В этой связи непростые проблемы, стоящие перед нами в 2016 году, диктуют необходимость полного отказа от изживших себя методов инерционного прогнозирования от достигнутого уровня, полагаясь на средние показатели развития.

Главным ориентиром для нас должно быть непрерывное технологическое и техническое обновление производства, а также постоянный поиск внутренних резервов, осуществление глубоких структурных преобразований в экономике, модернизации и диверсификации промышленности.

Иначе говоря, само время требует перейти на последовательные 3-4-стадийные циклы переработки сырья в востребованную на мировом рынке продукцию по схеме: базовое сырье – первичная переработка (полуфабрикаты) – готовые материалы для промышленного производства – готовая продукция для конечного потребления.

При этом возникает необходимость при разработке и реализации программ проследить полный цикл глубокой переработки по каждому виду первичного сырья – полуфабриката вплоть до готовой продукции конечного потребления.

Словом, нужно обеспечить прогнозирование всего цикла организации производства – от сырья до готовой продукции с обоснованием целесообразности и окупаемости затрат.

Как показывают расчеты, в результате выпуска продукции с высокой добавленной стоимостью объемы производства нефтегазохимической продукции могут быть увеличены с освоением новых ее видов к 2030 году в 3,2 раза, изделий из цветных металлов – в 2,2 раза, из черных металлов – в 2,3 раза, продукции химической промышленности, включая минеральные удобрения, – в 3,2 раза.

Наряду с этим рост производства современной готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, востребованной на внешних рынках, станет основой устойчиво высоких темпов роста ее экспорта.

Надо сказать, что эта работа в стране уже начата. Однако она требует кардинально нового программного комплексного подхода, с тем чтобы по каждому перспективному виду сырья и полуфабрикатов, обладающих высоким потенциалом, иметь конкретную программу глубокой переработки, рассчитанную на 2020, 2025, 2030 годы.

У нас сегодня есть все основания, исходя из глубокого анализа тенденций развития мировой экономики, реальной оценки наших ресурсов и возможностей, поставить перед собой целевую задачу – не менее чем в 2 раза увеличить к 2030 году объем валового внутреннего продукта нашей страны.

Тенденция в развитии производства топливно-энергетических ресурсов непосредственно связаны с развитием всего мирового хозяйства и соответственно с ростом численности населения и душевного потребления конечных топливно-энергетических ресурсов (ТЭР). Численность населения в настоящее время достигла 6 млрд. человек, а к 2030 году она составит 8,25 млрд. человек. В то же время душевное потребление конечных ТЭР будет постоянно нарастать практически во всех регионах мира за исключением Северной Америки, Восточной и Северной Азии. В результате суммарное потребление конечной энергии в мире за ближайшие тридцать лет возрастёт почти в 1,5 раза.

В свою очередь удовлетворение потребностей в отдельных видах ТЭР определяется их конкурентоспособностью по отношению друг к другу. При этом конкурентоспособность того или иного ресурса на мировом рынке зависит от цен, которые в свою очередь складываются под влиянием затрат, связанных с их добычей, переработкой, транспортом, технологическими и экологическими качествами их использования.

Запасы топливно-энергетических ресурсов обеспечат потребности человечества в них и на следующее столетие. Однако на обеспечение этих потребностей накладываются определённые ограничения экологического и экономического характера. Это прежде всего достаточно жёсткие ограничения по эмиссии CO₂ в мире на уровне 1990 г., а также возникшее в последние годы трудности с планированием использования ядерной энергетики. Ужесточение экологических требований приводит к тому, что наиболее конкурентоспособным из всех видов первичных ТЭР является природный газ. Это связано с тем, что эмиссия CO₂ при сжигании газа ниже, чем при сжигании мазута и угля: сжигание газа в расчёте на 1 кВт-ч

первичной энергии сопровождается эмиссией CO_2 в размере 0,2 – 0,22 кг, мазута соответственно – 0,26 – 0,28 кг, каменного угля – 0,33 кг, бурого угля – 0,4 кг. При этом следует учитывать, что при использовании природного газа на крупных электростанциях с газовыми турбинами КПД превышает 50%, а отопительные котлы нового поколения имеют КПД свыше 90%, что соответственно снижает потребление первичного топлива и удельную эмиссию CO_2 на единицу коечной энергии. Если за последние 20 лет мировое потребление энергии увеличивалось на 38%, то природного газа – на 65%, в то время как нефти – на 12% и угля – на 28%. За то время доля природного газа в балансе первичных энергоресурсов возросла с 17 до 21%, доля нефти снизилась с 49 до 40%, а угля с 30 до 27%.

Таким образом, роль газа, как наиболее экологически чистого вида топлива, заметно возрастает и, по прогнозам экспертов, его доля в энергобалансе мира к середине XXI века может составить 28-30%.

В последние десятилетия наблюдается тенденция к постоянному повышению в общем числе месторождений природного газа доли газоконденсатных месторождений со сложным компонентным составом, в состав пластового газа которых входят не только жидкие углеводороды (пентаны и вышекипящие), но и сероводород и серосодержащие соединения, гелий и другие компоненты.

До тех пор пока природный газ газовых месторождений (содержащие в нём метана составляет 95% и более) основным технологическим процессом, применяемым в процессе добычи и транспортировки газа потребителям, был процесс осушки. Переход к добычи газа из газоконденсатных месторождений потребовал применения достаточно широкого спектра технологий, призванных решать новые задачи как при подготовке газа и конденсата к транспорту, так и при организации глубокой переработки природного газа.

При этом осушка газа остаётся наиболее распространённой технологией, необходимой практически на любом месторождении газа и газоперерабатывающем заводе. Второй по распространённости в

промысловых и заводских условиях является технология извлечения из пластового газа конденсата, т.е. жидких углеводородов (пентана и более высококипящих) – низкотемпературная сепарация. Квалифицированная подготовка к транспорту газового конденсата невозможна без применения технологий стабилизации конденсата с использованием процессов ректификации. Ректификация является основным процессом при газофракционировании в производстве индивидуальных газовых компонентов.

Значительная доля газоконденсатных месторождений содержит в составе пластовых газов сероводород и сераорганические соединения, без очистки от которых газ не может быть подан в систему магистральных газопроводов и потребителям. В последние годы появилось множество новых технологических процессов переработки природных газов, в том числе очистка газа физическими абсорбентами, окислительными и микробиологическими методами, термическая и плазмохимическая диссоциация сероводорода, мембранные процессы газоразделения и т.д.

Актуальность работы. Очистка природного газа является одной из важнейших задач переработки газа.

Природные и попутные нефтяные углеводородные газы являются ценным сырьём для производства топлив и сырья для нефтехимического синтеза. Основные продукты первичной переработки этих газов – газовый бензин, сжиженные и сухие газы, технические индивидуальные углеводороды: пропан, изобутан, н-бутан, пентан. Переработка природных и попутных нефтяных газов осуществляется на газоперерабатывающих заводах, которые строятся на крупных нефтяных и газовых промыслах.

Осушка и очистка природного газа производится с помощью низкотемпературной сепарации, абсорбционных и адсорбционных способов.

Цель настоящей работы. Сырой природный газ имеет в своём составе как газовые примеси, так и конденсаты – углеводороды со средней относительной молекулярной массы.

Для улучшения качества продуктов и условий эксплуатации оборудования газоперерабатывающих заводов, углеводородные газы предварительно подвергают очистке от сероводорода, двуокиси углерода и т.д.

Целью диссертационной работы является:

- изучение физико-химических свойств сернистых примесей природного газа, сероводорода, сероокиси и т.д.;
- изучение сравнительных характеристик осушителей;
- изучение технологических схем процесса очистки газа;
- изучение новых технологий очистки природного газа и реализации улучшенного технологического процесса.

Основные задачи исследований:

Объектом исследования является сырой природный газ, в котором кроме углеводородов присутствуют такие нежелательные примеси как пары воды, углекислый газ и меркаптаны.

Методы решения поставленных задач.

Осушку и очистку природного газа обычно производят с помощью низкотемпературной сепарации абсорбционных и адсорбционных способов.

В зависимости от месторождения, содержание нежелательных примесей в природном газе, меняется, поэтому для каждого месторождения предлагается конкретная технологическая схема осушки и очистки газообразных углеводородов. В то же время последней стадией практически всегда является адсорбционная стадия с использованием адсорбентов.

Научная новизна.

Изучение и интенсификация существующих и новых технологий при очистке природного газа.

Публикации. Результаты исследований по данной диссертации опубликованы в следующих статьях и доложены в нижеследующих конференциях:

1. Шарипов К.К. Юсупов Т.А. Изучение физико-химических свойств адсорбентов при очистке сернистых. / “Молодой учёный” Международный научный журнал №2(106). Казань, 2016 г. №2. С.267-269.
2. Шарипов К.К. Юсупов Т.А. Исследование этаноламинов при очистке сернистых газов Узбекистанских месторождений. / “Молодой учёный” Международный научный журнал №2(106). Казань, 2016 г. №2. С.269-271.

Объём работы. Магистерская диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка использованной литературы. Объём магистерской диссертации составляет страниц, в том числе..... рисунков итаблиц и список использованной литературы из наименований.

ГЛАВА I. ОСУШКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСУШИТЕЛЕЙ

Наличие в газе избыточной влаги вызывает ряд серьезных проблем при транспортировании газа. При обработке и транспортировании газа за счет снижения температуры в системе происходит конденсация водяных паров и следовательно образование в ней водного конденсата. Последний с компонентами природного газа образует гидраты. Гидраты, отлагаясь в газопроводах, уменьшают их сечение, а иногда приводят к аварийным остановкам. Кроме того, наличие воды в системе усиливает коррозию оборудования, особенно при содержании в сырьевом газе кислых компонентов. В связи с изложенными природные и нефтяные газы перед подачей в магистральные газопроводы и в цикле переработки подвергаются осушке.

Выбор способа осушки газа зависит от состава сырья. Для осушки тощих газов применяются абсорбционные и адсорбционные процессы. При наличии в газе конденсата переработка газа осуществляется с применением низкотемпературных процессов. При этом на стадии охлаждения газа

происходит конденсация водяных паров за счет снижения равновесной влагоемкости газа.

Противоточные абсорбционные процессы, в первую очередь, применяют для осушки тощих газов, т.е. газов, не содержащих тяжелые углеводороды выше пороговой концентрации. Здесь под выражением “пороговая” подразумевается та концентрация углеводородов, которая не служит препятствием для нормальной транспортировки газа.

Противоточные абсорбционные процессы применяют также для осушки кислых газов, газов после установок очистки газа от кислых компонентов с применением водных растворов разных реагентов, при подготовке газов к низкотемпературной переработке и т.д.

Прямоточные абсорбционные процессы используются в основном на нефтяных месторождениях. Осушка газа производится в горизонтальных абсорберах.

Адсорбционные процессы применяют как для подготовки “тощих” газов к транспортированию, так и для глубокой осушки газа, т.е. перед подачей газа на низкотемпературную переработку газа, например, на установках получения гелия. Эти процессы нашли также широкое применение при осушке сжиженных газов, используемых в качестве моторного топлива или хладагента.

Проектирование установок осушки газа включает в себя: определение необходимой точки росы газа по воде, принятие концентрации исходного и отработанного растворов осушителя, выбор оборудования для блоков осушки и регенерации и т.д.

1.1. ЖИДКИЕ ОСУШИТЕЛИ

Для извлечения влаги из природного газа можно применять различные осушители, которые должны иметь:

а) высокую поглотительную способность в широком интервале концентраций, давления и температур;

- б) низкие давления насыщенных паров, чтобы потери, связанные с их испарением, были незначительными;
- в) температуру кипения, отличающуюся от температуры кипения воды настолько, что отделение поглощенной воды от осушителя могло бы осуществляться простыми методами;
- г) плотность, отличающуюся от плотности углеводородного конденсата для обеспечения четкого разделения простыми способами;
- д) низкую вязкость в условиях эксплуатации, обеспечивающую хороший контакт с газом в абсорбере, теплообменниках и другом массообменном оборудовании;
- е) высокую селективность в отношении компонентов газа, т.е. низкую взаиморастворимость с ними;
- ж) нейтральные свойства, т.е. не вступать в химические реакции с ингибиторами, применяемыми в процессе добычи газа;
- з) малую коррозионную активность;
- и) низкую вспениваемость в условиях контакта с газовой смесью;
- к) высокую устойчивость против окисления и термического разложения.

Наличие второго компонента в осушителе, когда смесь готовят непосредственно на газообрабатывающем объекте, требует дополнительных емкостей и насосов для его хранения и закачки.

Если из-за необходимости изменения качественных показателей (температуры застывания, вязкости и т.д.) применяют двухкомпонентный осушитель, то второй компонент должен отвечать тем же требованиям, что и все осушители. Желательно, чтобы разница между температурой кипения компонентов абсорбента и воды была как можно больше.

На установках комплексной подготовки газа некоторая часть осушителя попадает в водоемы и на почву, поэтому он должен быть неядовитым и способным к полному биологическому разрушению. Кроме того, осушители должны быть дешевыми и нетоксичными.

Этим требованиям в той или иной степени отвечают гликоли - этиленгликоль (ЭГ), диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ), пропиленгликоль (ПГ), смеси гликолей с их эфирами и т.д.

Некоторые производные ди- и триэтиленгликоля и побочные вещества, получаемые при их производстве (этилкарбитоль, тетраэтиленгликоль), хотя и обладают высокой гигроскопичностью, практически не применяют для осушки природного газа, что объясняется трудностями, связанными с регенерацией их насыщенных растворов и низкой избирательностью в отношении компонентов природного газа.

На практике в схемах установок абсорбционной осушки газа в качестве осушителей применяются высококонцентрированные растворы ДЭГа и ТЭГа.

По данным табл. 1 можно отметить следующее - не приводится расшифровка состава органических примесей, содержащихся в гликолях (в ДЭГе - 1,3 и ТЭГе - 1,9 %). Эти примеси являются побочными продуктами их производства.

Таблица 1.

Основные физико-химические свойства чистых ДЭГа и ТЭГа.

Показатели	ДЭГ	ТЭГ
Химическая формула	$C_4H_8(OH)_2$	$C_6H_{12}(OH)_2$
Относительная молекулярная масса	106,12	150,17
Плотность при 20 °С, г/см ³	1,1184	1,1254
Вязкость при 20 °С, МПа·с	35,7	48,8
Теплоемкость при 20 °С, кДж/кг·К	2,09	2,2
Теплота парообразования (при давлении 0,1 МПа), кДж/кг	629	416
Температура, °С:		
начала разложения	164,4	206,7
воспламенения на воздухе	150,5	173,9
замерзания	-9	-7,6

Поверхностное натяжение, 10-3 м	48,5	45,2
Коэффициент рефракции (преломления) при 20 °С	1,4472	1,4559
Температура кипения, °С:		
при 101,3 кПа	244,8	278,3
при 6,66 кПа	164	198
при 1,33 кПа	128	162
Скрытая теплота парообразования при 101,3 кПа, кДж/кг	628,1	367,0
Теплота растворения воды в гликолях при 90 °С, кДж/кг	134,9	210,0
Коэффициент объемного расширения в интервале 0-50 °С	0,00064	0,00069
Критическая температура, °С	410	440
Критическое давление, МПа	5,1	3,72

Представляет интерес их физико-химические свойства с тем, чтобы оценить их термическую стабильность и влияние на надежность эксплуатации блока регенерации.

Водные растворы других гликолей, а в частности этилен- гликоля и пропиленгликоля, нашли применение в качестве ингибитора гидратообразования.

Гликоли являются двухатомными спиртами жирного ряда и с водой смешиваются во всех отношениях. Их водные растворы не вызывают коррозию оборудования. Это обстоятельство, по сравнению с другими абсорбентами, дает им дополнительное преимущество, так как позволяет изготовить оборудование из дешевых марок стали.

Важное свойство гликолей - способность понижать температуру замерзания водных растворов, что дает возможность использовать водные растворы гликолей как антигидратный ингибитор при минусовых температурах контакта. Чем ниже дипольный момент гликоля, тем больше

его способность к ассоциации, понижению температуры замерзания раствора.

1.1. 1.ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРНИСТЫХ ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНОГО ГАЗА

В настоящее время добыча сероводородсодержащего природного газа составляет существенную часть всего объема потребляемого газа. При этом содержание сероводорода H_2S в газах колеблется в широких пределах от нескольких долей до нескольких десятков процентов. Такой газ перед подачей потребителю подвергают очистке ввиду ядовитости сероводорода и его коррозионной активности. Он является также ядом для катализаторов, применяемых в различных химических процессах переработки газа.

В связи с ядовитостью сероводорода ограничивается его содержание в газе, подаваемом потребителю, в воздухе населенных мест, а также устанавливаются нормативы на его содержание в воздухе рабочей зоны.

Сероводород - кислота, вызывающая химическую и электрохимическую (в присутствии воды) коррозию металлов. При определенных условиях протекает сульфидное растрескивание металлов. Вместе с тем сероводород является сырьем для производства так называемой “газовой” серы.

Кроме сероводорода в газе могут присутствовать и другие сернистые компоненты (меркаптаны, сероокись углерода, сероуглерод), которые являются причиной коррозии оборудования, отравления катализаторов (в процессе синтеза). При сгорании они образуют диоксид серы.

Содержание сернистых соединений в очищенном газе нормируется.

Физико-химические свойства сернистых соединений газа, а также диоксида серы представлены в таблице 1.1.

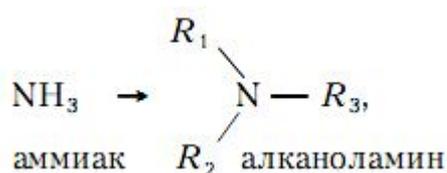
Таблица 1.1.

Показатели	H_2S	CO_2	CS_2	CH_3SH	C_2H_5SH	SO_2
Молекулярная масса	34.08	60.07	76.13	48.1	62.13	64.06
Температура °C						

плавления	-85.6	-138.9	-112	-123	-147.9	-75.5
кипения	-60.4	-50.3-	46.2	6	35	-10
критическая	100	102	279	197	226	157.8
Давление критическое, КПа	8.82	5.8	7.8	7.14	5.42	7.78
Объём критический см ³ /моль	98.5	140	170	145	207	122
Критический коэффициент сжимаемости	0.284	0.26	0.293	0.268	0.247	0.268
Теплота парообразования при нормальной температуре кипения КДж/моль	18.66	-	62.73	24.56	26.77	24.91
Упругость паров						
А	16,104	143,686	159,844	161.909	16.077	167.680
В	1768,69	530,22	2690,85	2338.38	2497.23	2302.35
С	-26,06	-13,15	-31,62	-34.44	-41.77	-35.97
Идеальная газовая теплоёмкость Дж/(моль-К)						
А	7,629	5,629	6,555	3.169	3.564	6.713
В	3,431E-4	1,907E-2	1,941E-2	3.479E-2	5.615E-2	-0.879E-6
С	5,809E-6	-1,676E-5	-1,831E-5	-2.041E-5	-3.239E-5	4.17E-6
Д	-2,81E-9	5,86E-9	6.384E-9	4.956E-9	7.552E-9	-2.544E-9

1.1.2. Физико-химические свойства этаноламинов и их водных растворов.

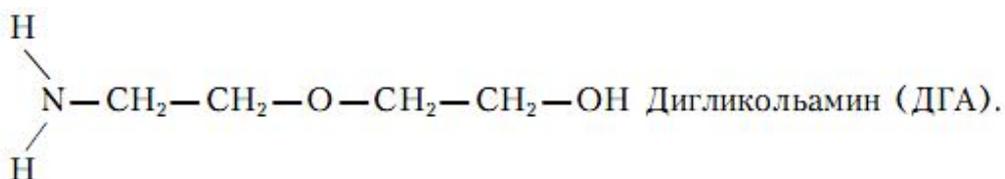
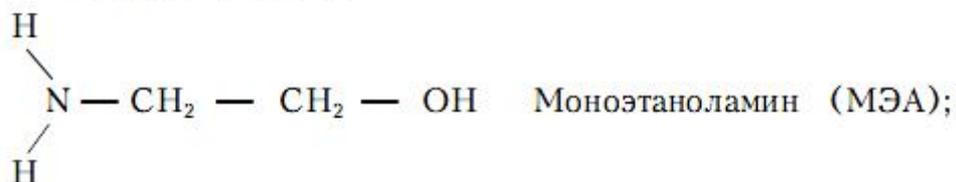
Алкоаноламины (аминоспирты, оксиамины) можно рассматривать как производные аммиака, в котором один или несколько атомов водорода замещены на спиртовой радикал или спиртовой и углеводородный:



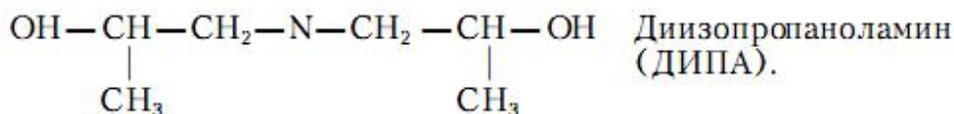
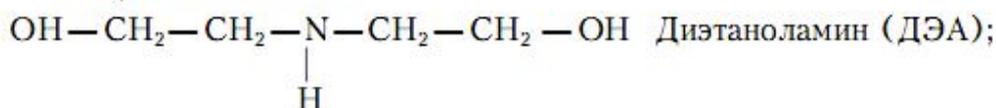
где R₁ - спиртовой радикал, например C₂H₄OH; R₂, R₃ - либо спиртовой, либо углеводородный радикал, либо H⁺.

По степени замещения центрального атома азота алкильными радикалами амины делятся на первичные, вторичные и третичные.

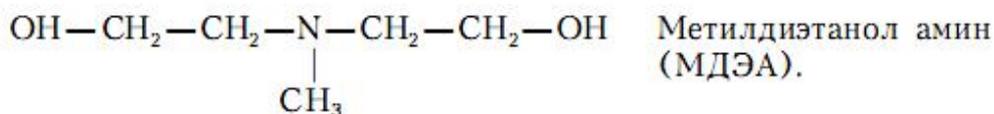
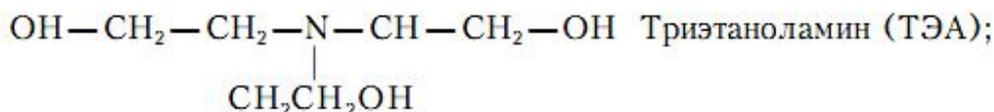
Первичные амины



Вторичные амины



Третичные амины



Амины содержат по крайней мере одну гидроксильную группу (-ОН) и одну аминогруппу > N -. Присутствие гидроксильной группы снижает давление насыщенных паров и повышает растворимость амина в воде, а аминогруппа придает водным растворам щелочность, необходимую для взаимодействия с H₂S и CO₂, которые в водной среде диссоциируют с образованием слабых кислот.

Этаноламины - это бесцветные, вязкие, гигроскопические жидкости, смешивающиеся с водой и низшими спиртами во всех отношениях, они почти нерастворимы в неполярных растворителях.

Физико-химические свойства безводных этаноламинов приведены в табл. 2.2.

Хемосорбенты применяют, как правило, в виде водных растворов. Концентрация амина в растворе может изменяться в широких пределах, ее выбирают на основании опыта работы и по соображениям борьбы с коррозией (см. далее). Массовая концентрация алканоламинов в воде составляет 10-60 %.

Чистые амины – вязкие жидкости с высокой температурой замерзания (за исключением ДГА и МДЭА). Однако водные растворы этаноламинов менее вязкие и замерзают при низких температурах (ниже минус 10 °С), что делает возможным их применение в промышленности.

Таблица 2.2.

Физико-химические свойства алканоламинов (массовое содержание основного вещества не менее 99 %)

Показатели	МЭА	ДГА	ДЭА	ДИПА	ТЭА	МДЭА
Молекулярная масса	61,1	105,1	105,1	133,2	149,2	119,2
Плотность, г/см ³ (при T, °С)	1,015 (20)	1,085 (20)	1,011 (25)	0,992 (40)	1,119 (25)	1,030 (20)
Температура (при атмосферном давлении), °С:						
кипения	170,3	221	268,4	248,7	338,8	231
застывания	10,3	-9,5	27,5	32,4	20,4	-21,0
Давление паров при 60 °С, Па	860	33	4,7	4,0	0,1	27
Динамическая вязкость, ×10 ³ Па·с (при T, °С)	18,9 (25)	26 (25)	352 (30)	870 (30)	590 (25)	101 (20)
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·°С) (при T, °С)	2,72 (30)	3,4 (80)	2,47 (30)	2,51 (30)	2,34 (30)	1,71 (30)
Теплота реакции, кДж/кг:						
с Н ₂ S	1511	1566	1147	1218	930	1047
с СО ₂	1909	1976	1511	1628	1465	1340
<i>Примечание.</i> Удельная теплоемкость воды при 30 °С равна 4,18 кДж/(кг·°С).						

Основные физико-химические свойства водных растворов приведены на рис. 2.4 – 2.16.

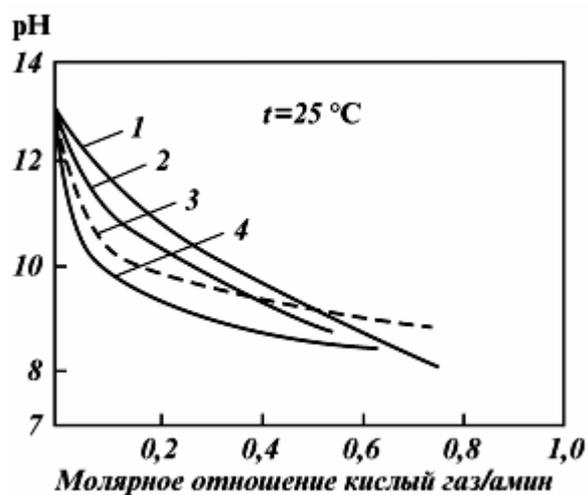


Рис. 2.4. Измерение pH 2н растворов аминов при нейтрализации CO_2
 1 – МЭА; 2 – ДЭА; 3 – МДЭА; 4 – ТЭА.

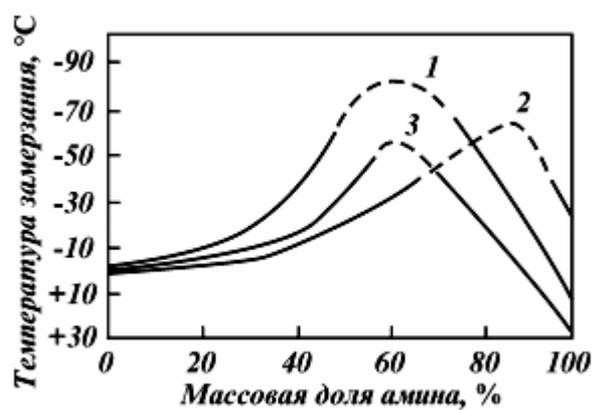


Рис. 2.5. Кривые температур замерзания водных растворов аминов.
 1 – МЭА; 2 – МДЭА; 3 – ДЭА.

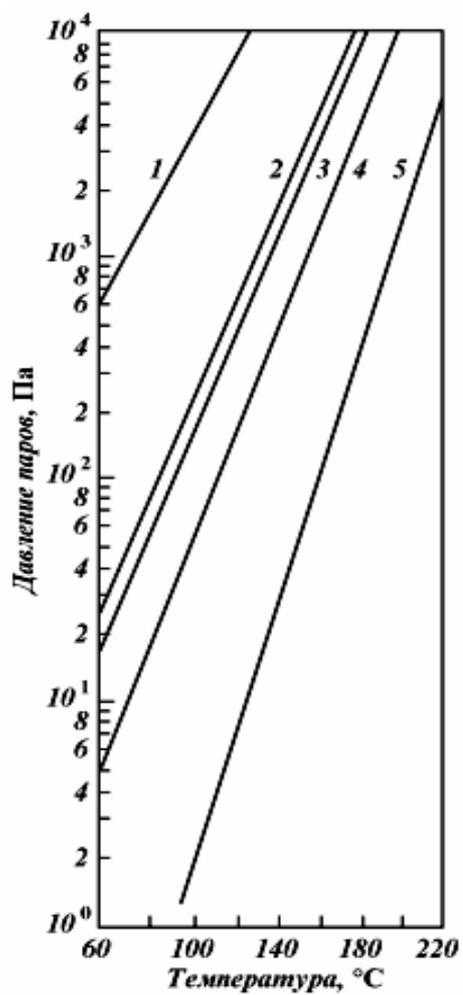


Рис. 2.6. Кривые давления паров аминов (содержание основного вещества менее 99%).

1 – МЭА; 2 – МДЭА; 3 – ДИНА; 4 – ДЭА; 5 – ТЭА.

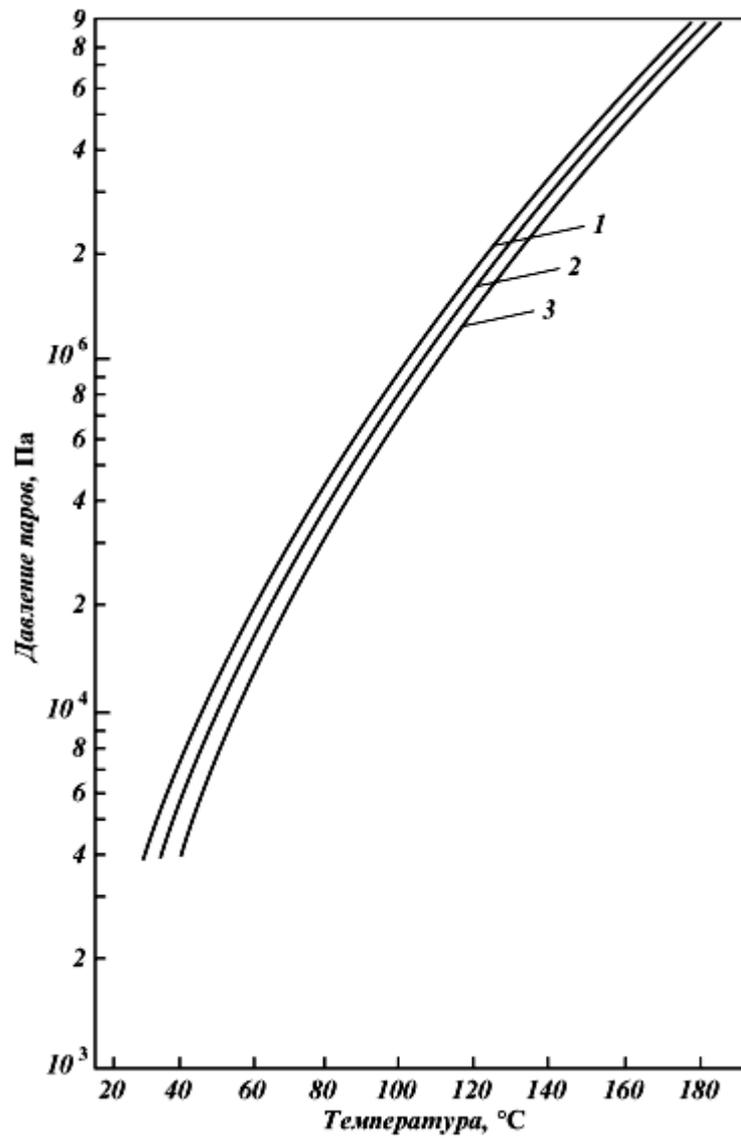


Рис. 2.7. Зависимость давления паров водных растворов ДЭА от температуры при различной массовой доле ДЭА, %.
1 – 0; 2 – 40; 3 – 60.



Рис. 2.8. График температуры кипения водных растворов аминов при давлении 101,333 кПа.
1 – ДЭА, 2 – МДЭА.

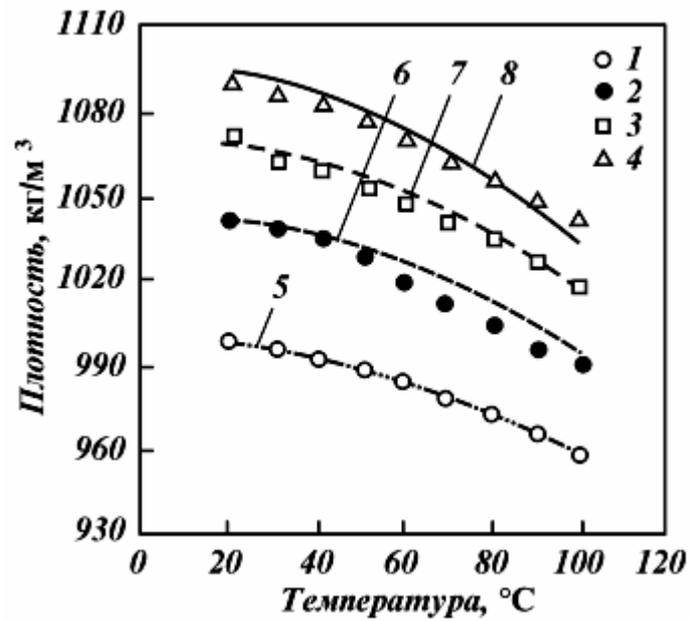


Рис. 2.9. Зависимость плотности ρ водного раствора ДЭА от температуры. 1–4 – экспериментальные данные, 5–8 – расчётные данные соответственно для массовой доли ДЭА 0, 30, 60, 100% ($\rho = 998 - 0,00403 \cdot t^2 + C$ (3,4 – $0,00025t^{1,45}) - C^{1,19}$, где t – температура, $^{\circ}\text{C}$, C – массовая ДЭА,%)

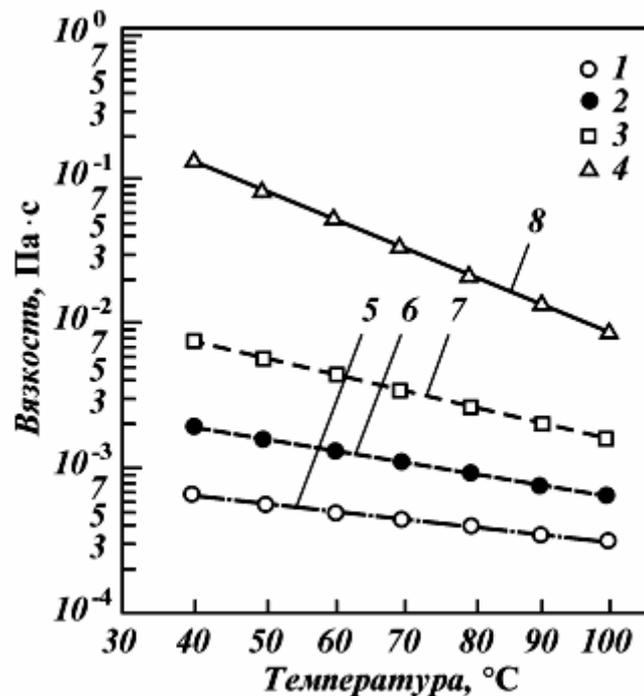


Рис. 2.10. Зависимость вязкости μ водного раствора ДЭА от температуры $\ln \mu = (0,067666C - 6,820867) / (1 - 0,004395C) - (t(0,014066 + 0,000105C) / (1 - 0,004965C))$ (условные обозначения см. рис. 4.7.)

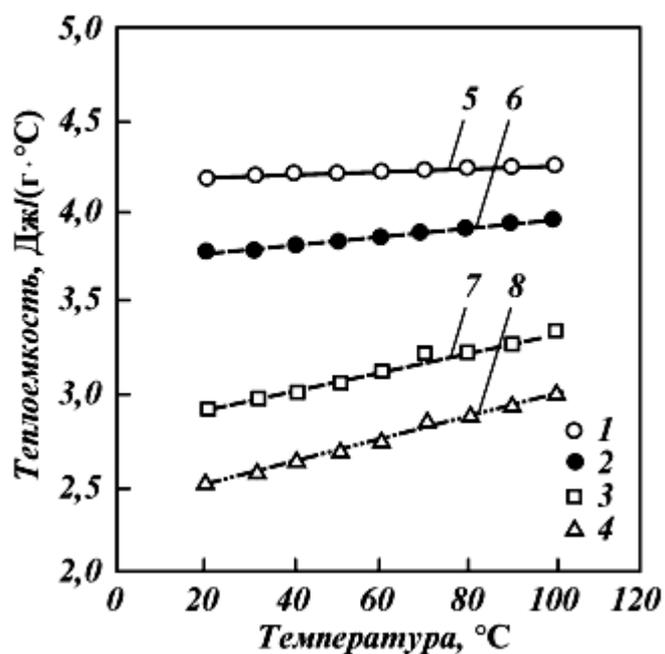


Рис. 2.11. Зависимость теплоёмкости C_p водного раствора ДЭА от температуры ($C_p = 4,176 + 0,00046t - t - 0,018337C + 0,000054C \cdot t$)

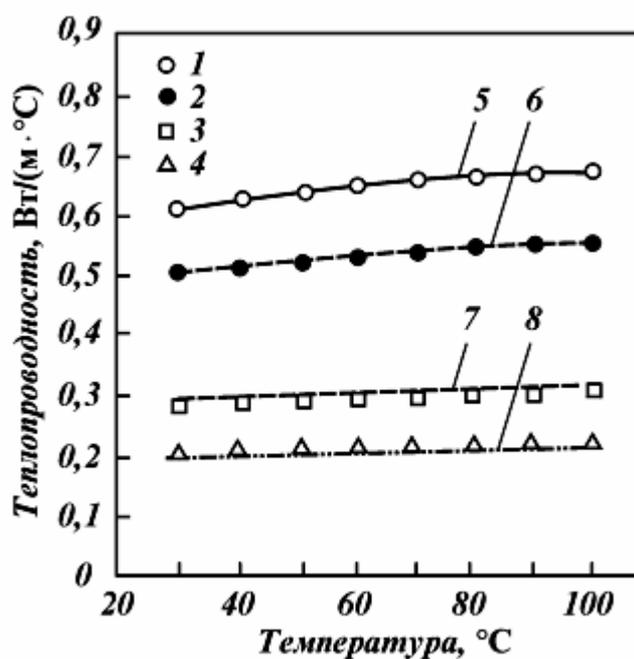


Рис. 2.12. Зависимость теплопроводности λ водного раствора ДЭА от температуры ($\lambda = 0,4675 - 0,0062C^{0,8538} \cdot t^{0,08}$)

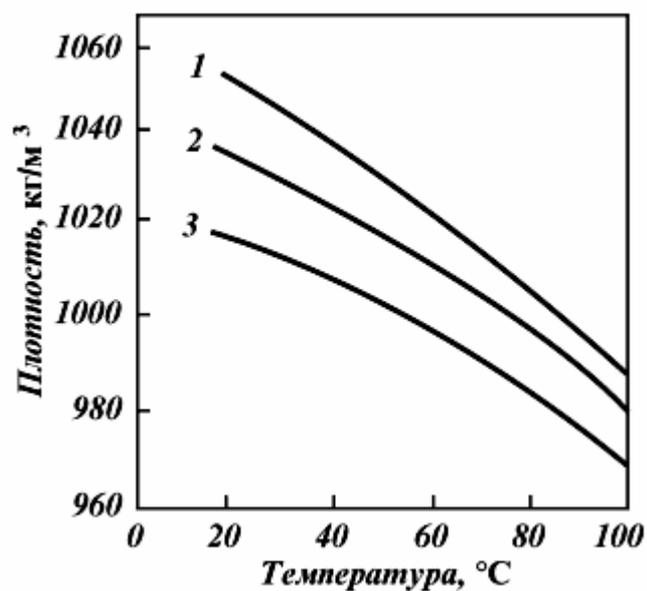


Рис. 2.13. Зависимость плотности водных растворов МДЭА от температуры при различной массовой доле МДЭА, %: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20.

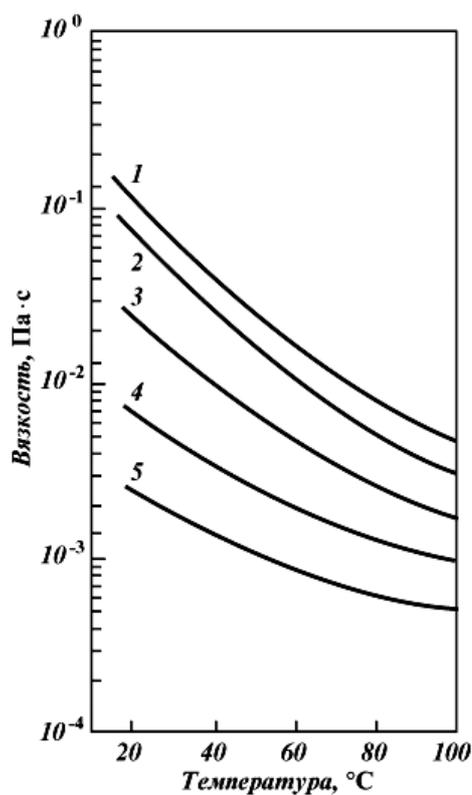


Рис. 2.14. Зависимость вязкости водных растворов МДЭА от температуры при различной массовой доле МДЭА, %.
1 – 100; 2 – 80; 3 – 60; 4 – 40; 5 – 20

Экспериментальные данные по зависимости плотности вязкости и теплоемкости водных растворов ДЭА и МДЭА обобщены следующими уравнениями: плотность (в кг/м³)

$$\rho = a_1 - a_2 T^2 + C(a_3 - a_4 T^{m_1}) - C^{m_2};$$

вязкость (в Па·с)

$$\mu = \exp \frac{a_1 C - a_2}{1 - a_3 C} - \frac{T(a_4 + a_5 C)}{1 - a_6 C};$$

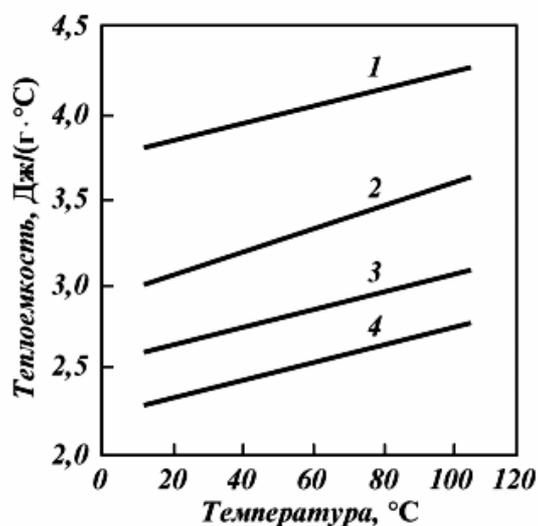


Рис. 2.15. Зависимость теплоёмкости водных растворов МДЭА от температуры при различной массовой доле МДЭА, %.
1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100

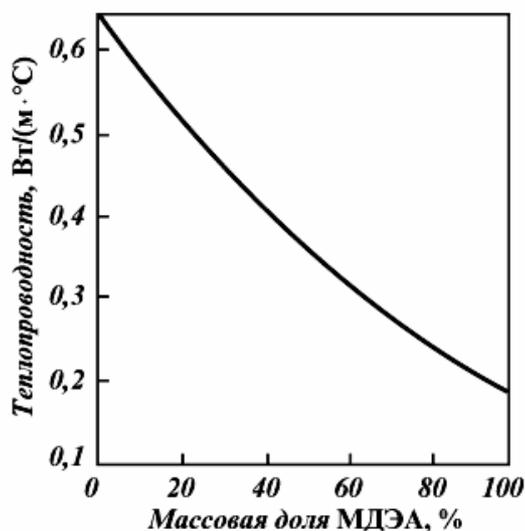


Рис. 2.16. Зависимость теплопроводности растворов МДЭА от массовой доли при температуре 40⁰С.

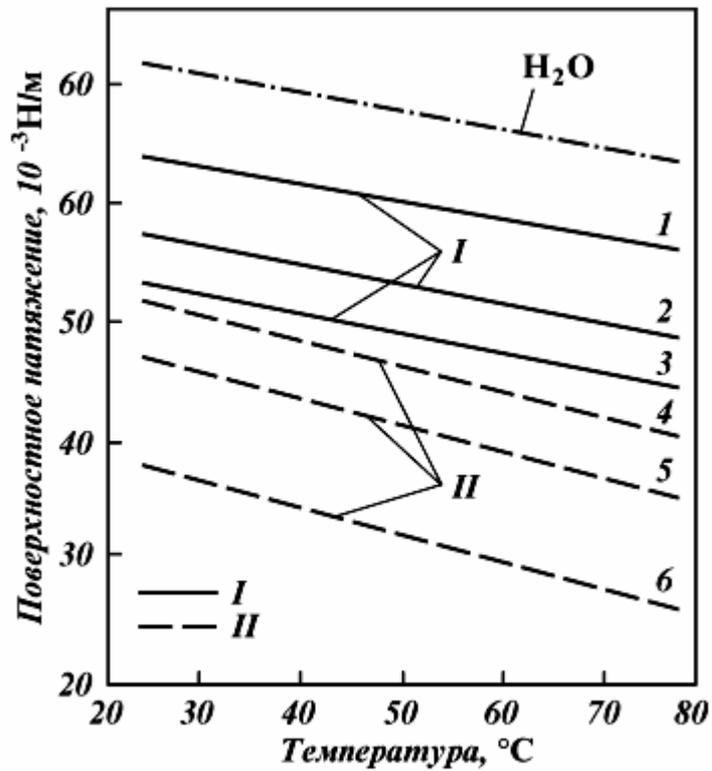


Рис. 2.17. Зависимость поверхностного натяжения растворов ДЭА (I) и МДЭА (II) от температуры и массовой доли ДЭА и МДЭА, %.

удельная теплоёмкость (в Дж/ г·°С)

$$C_p = a_1 + a_2T - a_3C + a_4CT,$$

где T - температура, °С; C - концентрация амина, % мас.; a_1 - коэффициенты; m_1 - показатели степени.

Значения a_1 и m_1 представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3.

Физи- ческие свойст- ва	a_1	$a_2 \cdot 10^3$	$a_3 \cdot 10^3$	$a_4 \cdot 10^4$	$a_5 \cdot 10^4$	$a_6 \cdot 10^3$	m_1	m_2
ДЭА								
ρ	998	4,03	3400	2,5			1,45	1,19
μ	0,0677	6821	4,4	141	1,05	4,97		
C_p	4,176	0,46	18,4	0,54				
МДЭА								
ρ	987,75	4,05	3900	3,1			1,67	1,257
μ	0,0545	6400	1,8	115	1,9	4,3		
C_p	4,103	1,05	15,5	1,26				

Плотность, вязкость и теплоемкость водных растворов смеси МДЭА и ДЭА с ошибкой не более 15 % могут быть рассчитаны по закону аддитивности пропорционально молярной доли каждого амина в смеси (см. рис. 2.18)

Зависимость давления паров воды над растворами аминов с достаточной точностью описывается законом Рауля :

$$p_{H_2O} = X_{H_2O} \cdot p_0,$$

где – X_{H_2O} - мольная доля воды в растворе, p_0 - давление насыщенных паров чистой воды.

В пределах точности измерения наличие кислых газов в растворе мало сказывается на величине P_{H_2O}

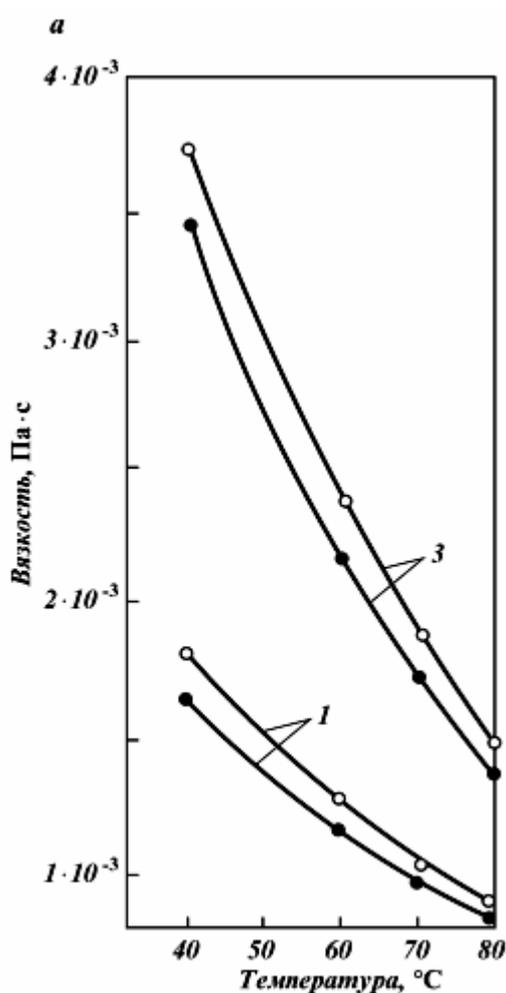


Рис. 2.18. Зависимость вязкости (а), теплоёмкости (б) и плотности (в) водных растворов МДЭА+ДЭА от температуры

Давление паров ДЭА и МДЭА в зависимости от температуры определяется уравнениями (мм рт. ст.):

для МДЭА

$$\ln p = 17,229 - \frac{4344,226}{T - 110};$$

для ДЭА

$$\ln p = 18,704 - \frac{5331,543}{T - 99,7},$$

где $T = t + 273$, t °С.

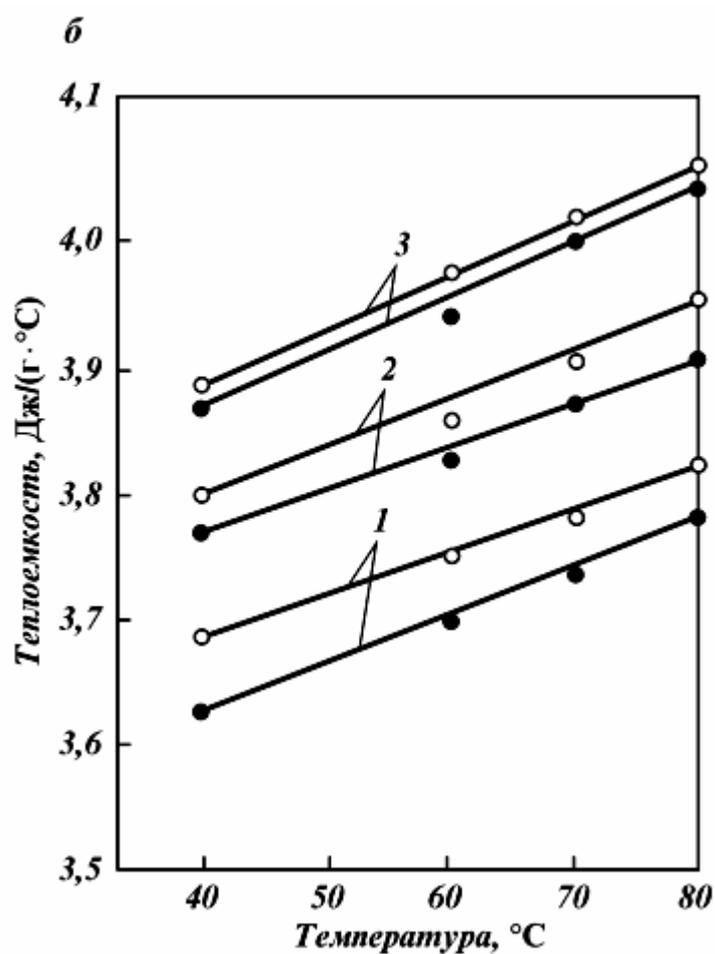


Рис. 2.18. Продолжение

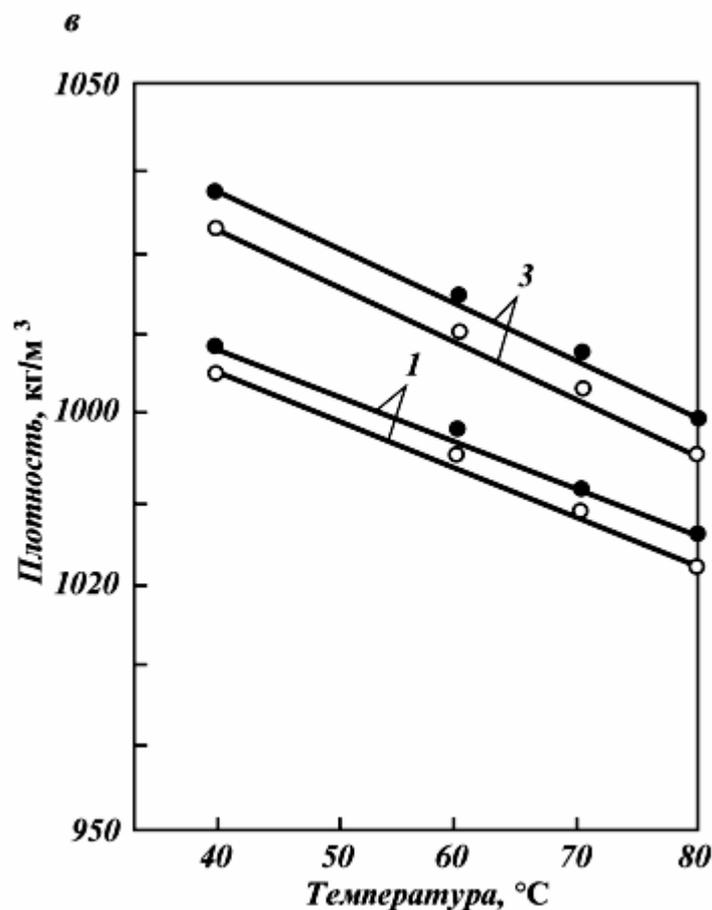
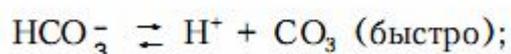
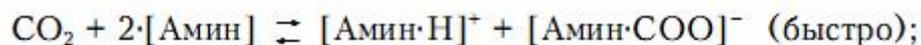


Рис. 2.18. Продолжение

1.2. Механизм поглощения H_2S , CO_2 и других сернистых компонентов.

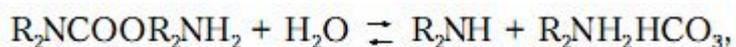
Механизм поглощения H_2S и CO_2 водными растворами аминов рассмотрен далее. Алканоламины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми газами H_2S (CO_2), образуя водорастворимые соли. При этом протекают следующие реакции:



Все амины реагируют с H_2S одинаковым образом с образованием гидросульфида или сульфида амина, причем реакция классифицируется как

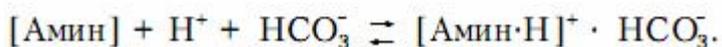
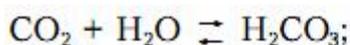
мгновенная. Первичные и вторичные амины могут реагировать с CO^2 с образованием карбамата (соли замещенной карбаминовой кислоты – $\text{амин} \cdot \text{COO}^- \cdot \text{H}^+$), которая трактуется как быстрая реакция второго порядка.

Кроме того, с CO_2 образуются карбонаты и бикарбонаты аминов, но образованию их предшествует медленная реакция растворения CO_2 в воде с образованием угольной кислоты H_2CO_3 . Считается, что при умеренных степенях карбонизации амина (до 0,5 моль CO_2 /моль амина) преимущественно протекает реакция образования карбамата. Карбаматы аминов - нестойкие соединения и в слабощелочной среде они медленно разлагаются с образованием бикарбоната (на примере вторичного амина):



где $\text{R} - \text{HOCH}_2\text{CH}_2$.

У третичного алканоламина нет подвижного атома H^+ в аминной группе, поэтому становится невозможным протекание прямой и быстрой реакции с CO_2 по карбаматному типу, а взаимодействие осуществляется через предварительную и медленную стадию образования и диссоциации угольной кислоты:



Конечными продуктами реакции являются бикарбонат и карбонат. Таким образом, разница в скоростях реакций третичных аминов с H_2S (мгновенная реакция) и CO_2 (медленная реакция) гораздо значительнее, чем для первичных и вторичных аминов. Это позволяет использовать на практике третичные амины для селективного извлечения H_2S из смесей его с CO_2 .

В соответствии с приведенными химическими реакциями H_2S и CO_2 с аминами концентрация активного (свободного) амина в растворе может быть рассчитана по уравнению

$$C_{\text{ж}} = C_{\text{ж}_0} (1 - \alpha_A - n\alpha_B),$$

где $C_{\text{ж}}$ - концентрация свободного амина, моль/л; $C_{\text{ж}_0}$ - исходная концентрация амина, моль/л; α_A и α_B - насыщение амина, соответственно, H_2S (А) и CO_2 (В), моль/моль; n - стехиометрический коэффициент (для первичных и вторичных аминов $n = 2$, для третичных $n = 1$).

Литературные данные о зависимости константы скорости взаимодействия CO_2 с этаноламинами от температуры обобщены в виде следующих уравнений:

для МЭА

$$\lg r_B = 11,070 - 2140/T;$$

для ДЭА

$$\lg r_B = 10,046 - 2050/T;$$

для МДЭА

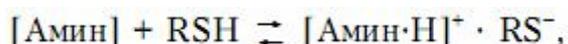
$$\lg r_B = 8,932 - 2426/T,$$

где r_B измеряется в л/(моль·с)

Реакционная способность алканоломинов изменяется в ряду: первичные > вторичные > третичные и коррелируется с их щелочностью.

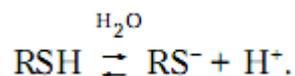
Диоксид углерода образует с алканоломинами различные побочные продукты. Механизм их образования изучен не полностью. Часть из них на стадии регенерации абсорбента разрушается и снова выделяет алканоламин, другая часть - не регенерируется, вызывая потери амина. Наибольшее количество нерегенерируемых соединений характерно для первичных алканоломинов.

Меркаптаны, будучи кислотами, обратимо реагируют с алканоломинами с образованием водорастворимых меркаптидов:



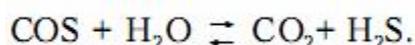
где R - углеводородный радикал (CH_3^- ; C_2H_5^- ; C_3H_7^- и т.д.).

Указанной реакции предшествует растворение меркаптанов в абсорбенте и диссоциация на ионы:



Кислотность меркаптанов значительно ниже, чем H_2S и CO_2 , вследствие чего последние вытесняют меркаптаны из их соединений с аминами. Меркаптиды - нестойкие соединения, легко разрушающиеся при нагревании.

Сероокись углерода в водных растворах аминов гидролизуеться:



Образовавшиеся H_2S и CO_2 реагируют с аминами. Однако, ввиду того, что в исходном газе концентрация COS по сравнению с H_2S и CO_2 невелика, прямая реакция никогда не доходит до конца. Лимитирующая стадия процесса - растворение COS в абсорбенте. Сероокись углерода может непосредственно вступать в реакции с первичными и вторичными аминами с образованием тиокарбаматов (аналогично CO_2). COS способна вступать также в другие реакции с аминами, механизм которых изучен не до конца. При этом с первичными аминами образуются нерегенерируемые продукты; вторичные и третичные амины реагируют с COS обратимо.

Аналогичным образом реагирует с алканоламинами и сероуглерод. Побочные продукты он образует и с первичными и с вторичными аминами. Сульфиды и дисульфиды с алканоламинами не взаимодействуют.

1.2.1. Растворимость H_2S и CO_2 в водных растворах этаноламинов.

Многочисленные данные по растворимости H_2S и CO_2 в водных растворах ДЭА обобщены в виде номограмм, которые приведены на рис. 2.19 и 2.20. Номограммы разработаны для определения равновесного давления кислых компонентов над системой $\text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2 - \text{ДЭА}$ в широком диапазоне

изменения степени насыщения амина, температуры и концентрации амина в растворе. Однако их можно использовать также для решения обратной задачи - определить емкость раствора, исходя из парциальных давлений H_2S и CO_2 в исходном газе.

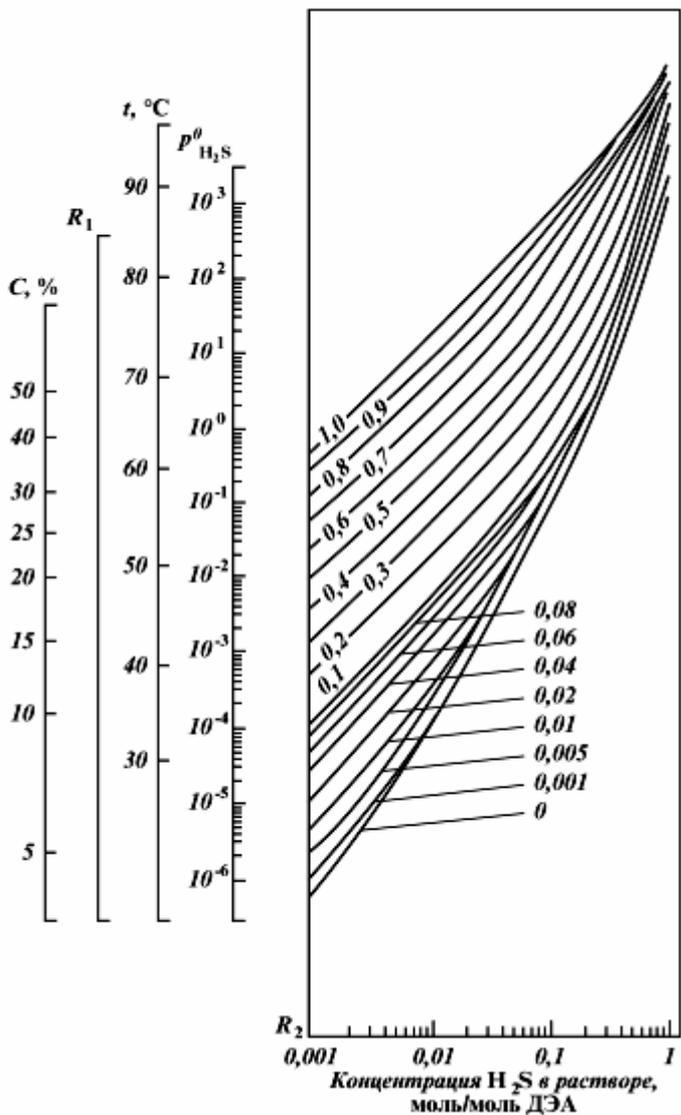


Рис. 2.19.

$p^0_{H_2S}$ – равновесное парциальное давление H_2S ; $p_{H_2S}^0$ – значение, полученное из номограммы; t – температура раствора; C – массовая доля ДЭА; R_1, R_2 – вспомогательные оси; цифры на кривых – концентрация CO_2 в растворе, моль/моль ДЭА.

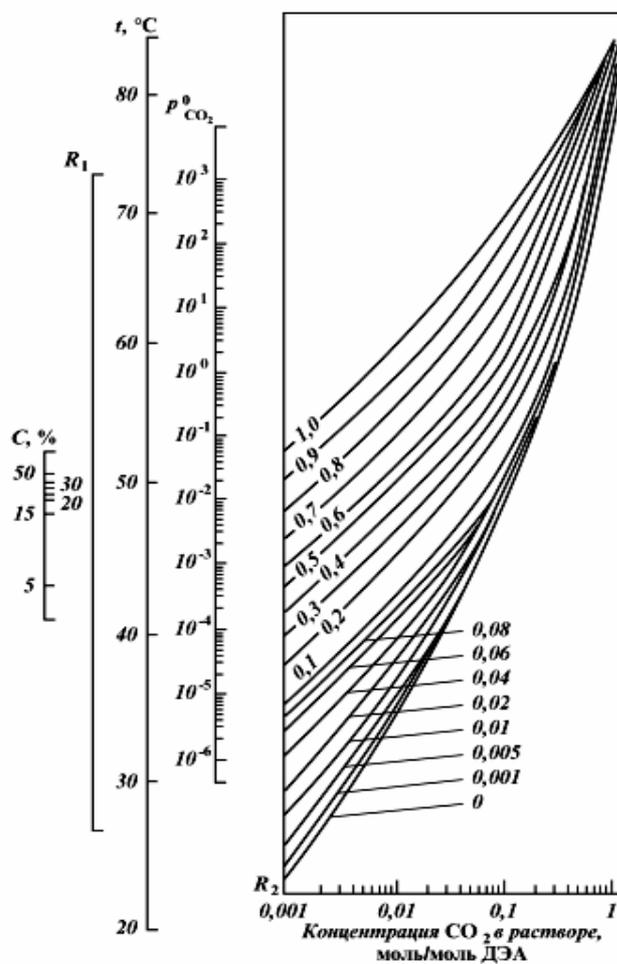


Рис. 2.20.

$p_{\text{CO}_2}^{\text{п}}$ – равновесное парциальное давление CO_2 ; $p_{\text{CO}_2}^0$ – значение, полученное из номограммы; t – температура раствора; C – массовая доля ДЭА; R_1 , R_2 – вспомогательные оси; цифры на кривых – концентрация H_2S в растворе, моль/моль ДЭА

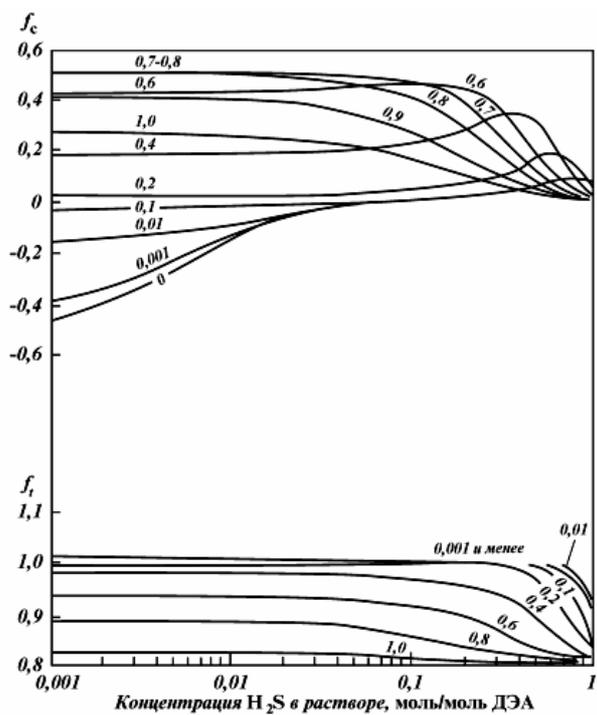


Рис. 2.21. Кривые поправочных коэффициентов f_c и f_t для уточнения равновесного парциального давления H_2S над системой ДЭА - H_2S - CO_2 по формулам, приведённым в тексте цифры на кривых – концентрация CO_2 в растворе, моль/моль ДЭА

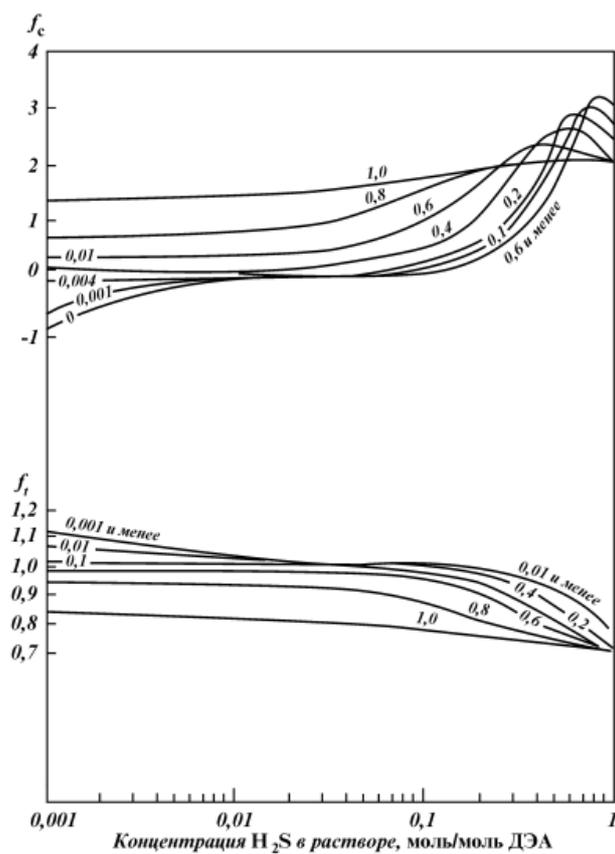


Рис. 2.22. Кривые поправочных коэффициентов f_c и f_t для уточнения равновесного парциального давления CO_2 над системой ДЭА - H_2S - CO_2 по формулам, приведённым в тексте. цифры на кривых – концентрация CO_2 в растворе, моль/моль ДЭА

Порядок пользования номограммами:

- соединить заданную температуру и концентрацию амина и получить точку на оси R_1
- провести горизонтальную прямую через точку, соответствующую заданной степени насыщения амина H_2S и CO_2 , и получить точку на оси R_2 ;
- соединить точки на осях R_1 и R_2 и определить первоначальное значение равновесных давлений H_2S и CO_2 ;
- найти поправочные коэффициенты для H_2S и CO_2 на соответствующих корреляционных кривых;
- определить уточненные значения равновесных давлений H_2S и CO_2 над раствором амина по следующим выражениям:

$$p_{H_2S}^p = p_{H_2S}^0 \cdot f_t^{(t_H - 48,9) / 5,56} \cdot \left(\frac{C_{ж}}{20} \right)^{f_c};$$
$$p_{CO_2}^p = p_{CO_2}^0 \cdot f_t^{(t_H - 48,9) / 5,56} \cdot \left(\frac{\ln C_{ж}}{3} \right)^{f_c},$$

где $p_{H_2S}^p, p_{CO_2}^p$ – уточненное равновесное давление H_2S и CO_2 , Па; $p_{H_2S}^0, p_{CO_2}^0$ – полученное из номограммы равновесное давление для H_2S и CO_2 , Па; $t_{ж}$ – температура раствора, °C; $C_{ж}$ – концентрация амина, % мас; f_t и f_c – поправочные коэффициенты.

Наличие в газе второго компонента (H_2S и CO_2) снижает растворимость другого (соответственно увеличивается равновесное давление компонента над раствором).

В литературе отсутствуют аналогичные номограммы или аналитические зависимости для определения равновесного давления кислых компонентов над системой МДЭА - H_2S - CO_2

Имеющиеся данные по равновесию в двойных системах МДЭА - H_2S и МДЭА - CO_2 , носят оценочный характер, т.к. присутствие третьего компонента значительно повышает равновесное давление в системе, что

следует из данных, полученных в НПО ГИПХ, по равновесию в тройных системах.

В работе изучена совместная растворимость H_2S и CO_2 в водных растворах МДЭА и на базе экспериментальных данных (табл. 2.4) разработана математическая модель равновесия в системе МДЭА - H_2S - CO_2 , в основу которой положено представление о едином механизме равновесия кислых компонентов.

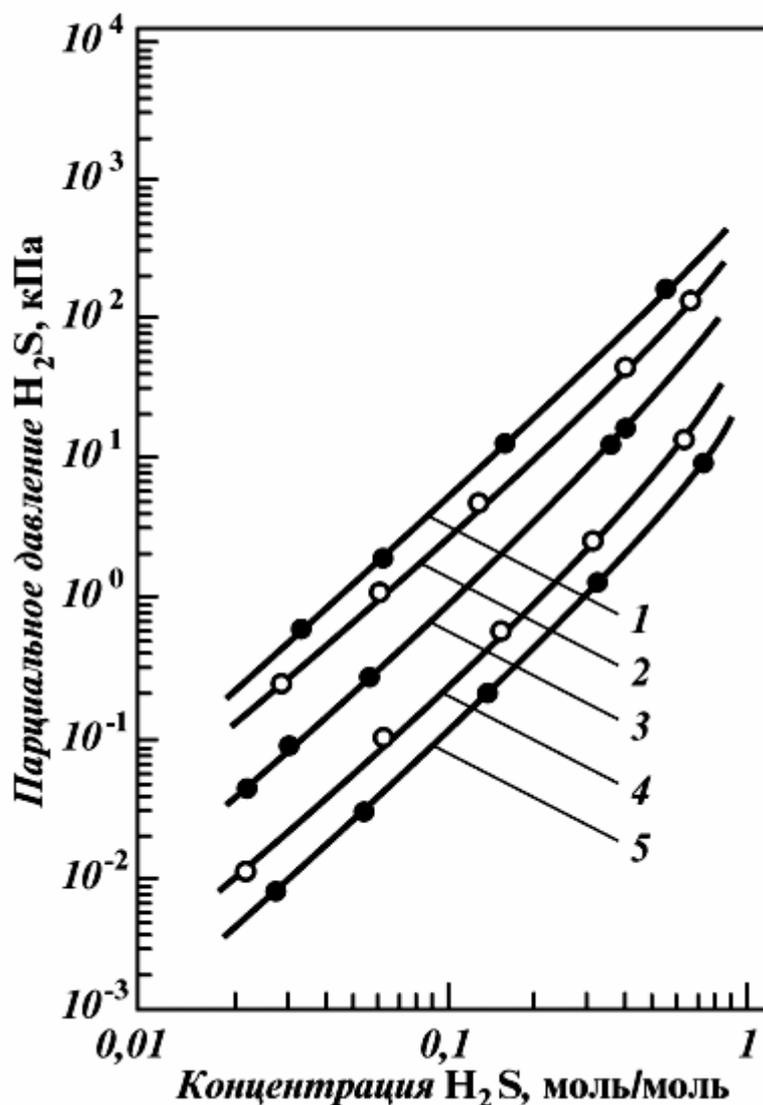


Рис. 2.23. Равновесная растворимость H_2S в растворе МДЭА, молярной концентрацией 1 моль/л при различной температуре, $^{\circ}C$.
1 – 120; 2 – 100; 3 – 70; 4 – 50; 5 – 25

В модели использована система уравнений, вполне точно описывающая равновесие газ - жидкость как в области низких насыщений, когда поглощенные компоненты находятся практически полностью в

химически связанном состоянии, так и в области средних насыщений, когда физическая растворимость и хемосорбция компонентов соизмеримы; и в области высоких насыщений, когда доля физически растворимых компонентов является преобладающей.

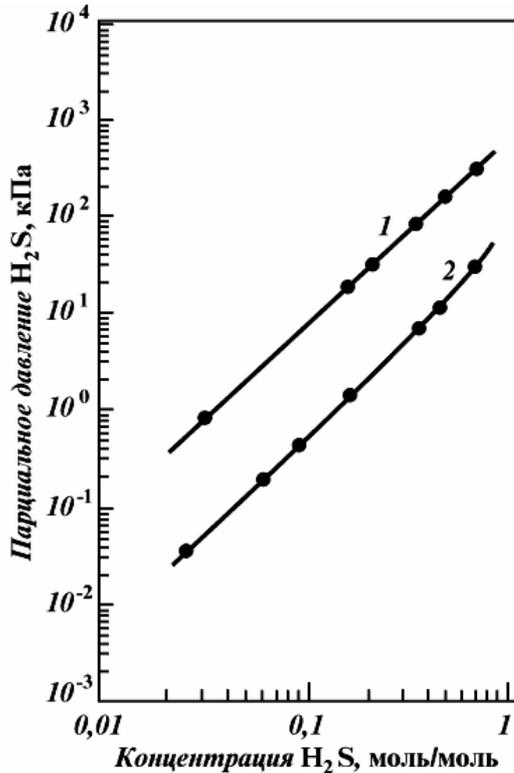


Рис. 2.24. Равновесная растворимость H_2S в растворе МДЭА, молярной концентрацией 2 моль/л при различной температуре, $^{\circ}C$.
1 - 100; 2 - 40

Таблица 2.4.

Совместная растворимости H_2S и CO_2 в 30 % мас. водными растворами МДЭА при 20 $^{\circ}C$

Парциальное давление, МПа		Содержание в растворе, моль/л					
H_2S	CO_2	H_2S (расч.)		CO_2 (расч.)		H_2S (эксп.)	CO_2 (эксп.)
		физич. раствор.	химич. связан.	физич. раствор.	химич. связан.	общее	общее
0,064	0,036	0,05	0,78	0,015	0,44	0,86	0,45
0,340	0,060	0,09	1,20	0,110	0,50	1,32	0,60
0,810	0,190	0,57	1,17	0,040	0,45	1,70	0,49
0,260	0,290	0,12	0,80	0,037	1,92	0,85	2,10
0,100	0,480	0,12	0,32	0,160	0,79	0,42	1,06
0,012	0,190	0,05	0,25	0,150	1,06	0,35	1,12
0,320	2,270	0,41	0,68	0,530	2,10	1,19	2,50
0,070	0,980	0,16	0,37	0,300	1,70	0,49	2,00
0,090	1,640	0,12	0,28	0,620	2,00	0,37	2,75
0,280	3,100	0,57	0,49	0,720	2,10	1,17	2,85

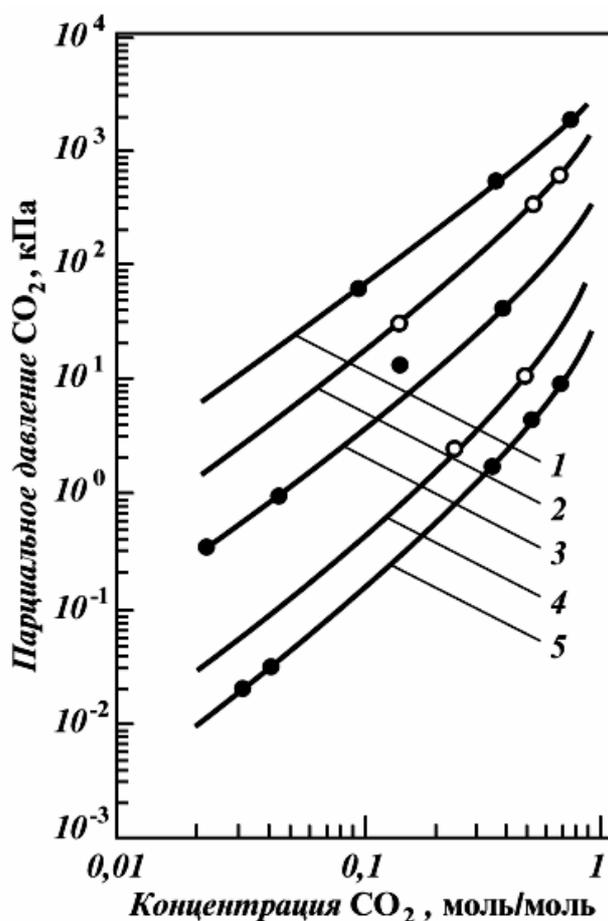


Рис. 2.25. Равновесная растворимость CO_2 в растворе МДЭА, молярной концентрацией 2 моль/л при различной температуре, $^{\circ}\text{C}$.
 1 – 120; 2 – 100; 3 – 70; 4 – 50; 5 – 25

Исследование индивидуальной и совместной растворимости H_2S и CO_2 в водных растворах смеси МДЭА и ДЭА показали, что растворимость H_2S и CO_2 в смешанных поглотителях можно рассчитать (погрешность не превышает 20 %, что приемлемо для инженерных расчетов), как сумму растворимостей в индивидуальных аминах той же концентрации при постоянном парциальном давлении компонента.

1.2.2. Технологические схемы процесса очистки газа водными растворами аминов

На рис. 2.27 показана основная однопоточная схема абсорбционной очистки газа растворами этаноламинов. Поступающий на очистку газ проходит восходящим потоком через абсорбер навстречу потоку раствора. Насыщенный кислыми газами раствор, выходящий с низа абсорбера,

Рис. 2.27. Схема однопоточной очистки газа растворами этаноламинов:

I – газ на очистку; *II* – очищенный газ; *III* – экспансерный газ; *IV* – кислый газ; *V* – водяной пар; 1 – абсорбер; 2, 9 – насосы; 3, 7 – холодильники; 4 – экспансер; 5 – теплообменник; 6 – десорбер; 8 – сепаратор; 10 – кипящий; 11 – емкость регенерированного амина

Широкое распространение в промышленности получила схема с разделенными потоками регенерированного раствора одинаковой степени регенерации (рис. 2.28). Основное количество регенерированного раствора (70-80 %) с повышенной температурой подается в среднюю часть абсорбера - это улучшает кинетику поглощения кислых компонентов и способствует гидролизу COS на H₂S и CO₂. С целью получения тон-кой очистки газа остальное количество раствора (20-30%) дополнительно охлаждается в воздушном или водяном холодильнике и подается на верх абсорбера. Такая схема позволяет снизить эксплуатационные затраты, поскольку глубокому охлаждению подвергается только часть раствора.

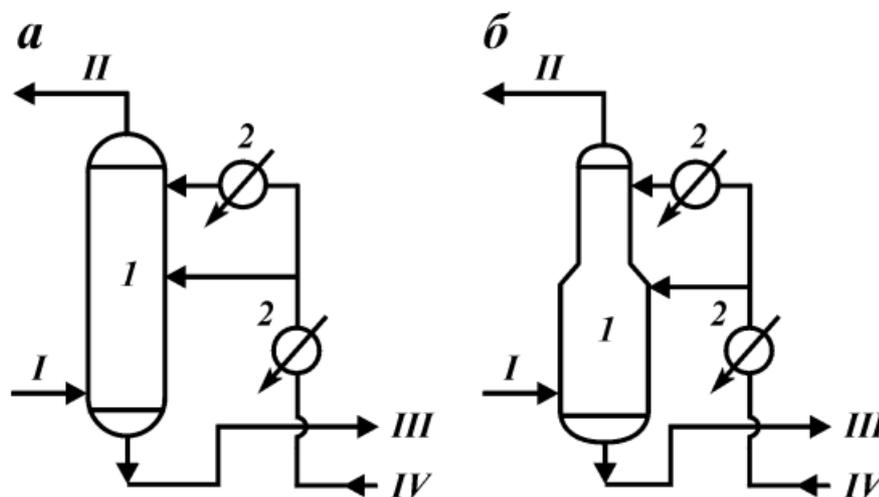


Рис. 2.28. Схема аминовой очистки газа с разделёнными потоками подачи регенерированного раствора с обычным абсорбентом (а) и абсорбентом переменной сечения (б).

I – газ на очистку; *II* – очищенный газ; *III* – насыщенный раствор; *IV* – регенерированный газ; 1 – абсорбер; 2 – холодильники.

В схеме с разделенными потоками регенерированного раствора применяются также абсорбер переменного сечения. Это обусловлено следующими обстоятельствами. Абсорбция кислых компонентов происходит очень быстро и практически осуществляется на 10-15 нижних тарелках, а на остальных тарелках происходит доулавливание кислых компонентов до требуемых норм, предусмотренных на транспортируемый газ. В этом случае на верх абсорбера, где происходит доочистка газа, подается значительно меньшая часть общего количества раствора. В связи с этим диаметр верхней части абсорбционной колонны может быть уменьшен, что обуславливает снижение металлоемкости аппаратов и капитальных затрат на установку.

Наиболее рациональная и экономичная схема аминовой очистки газа с большим содержанием кислых компонентов приведена на рис. 2.29. В данной схеме, как и в схеме на рис. 2.28, подача раствора в абсорбер осуществляется двумя потоками, но разной степени регенерации. Частично (грубо) регенерированный раствор амина отбирается сбоку десорбера и подается в среднюю секцию абсорбера. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается на верх абсорбера для обеспечения тонкой очистки газа.

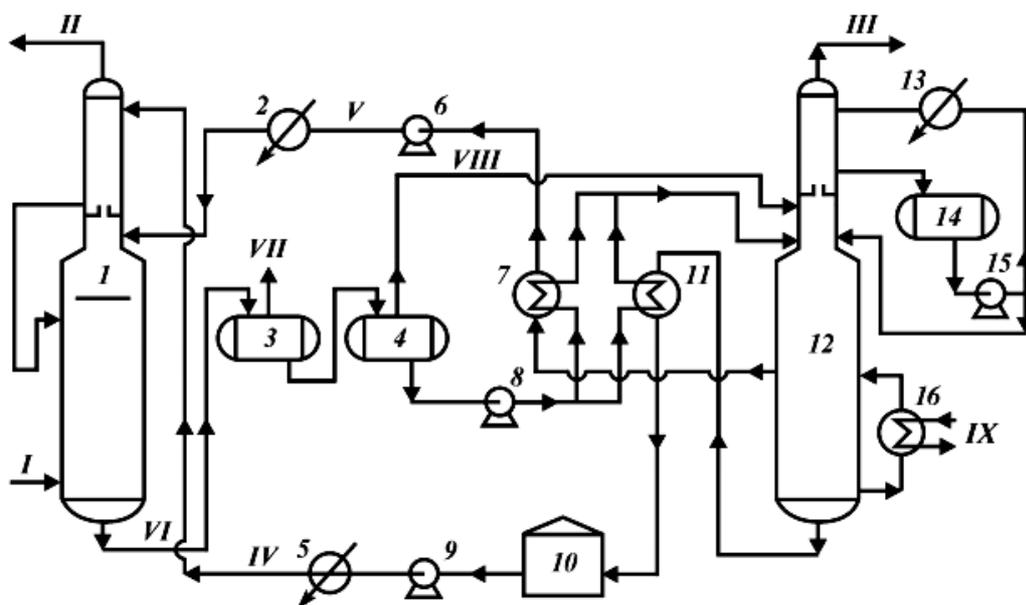


Рис. 2.29. Схема аминовой очистки газа с разветвлёнными потоками раствора разной степени регенерации.

I – газ на очистку; *II* – очищенный газ; *III* – кислый газ; *IV* – тонко регенерированный амин; *V* – грубо регенерированный амин; *VI* – насыщенный амин; *VII*, *VIII* – экспанзерные газы; *IX* – водяной пар; *1* – абсорбер; *2*, *5*, *13* – холодильник; *3*, *4* – экспанзеры; *6*, *8*, *9*, *15* – насосы; *7*, *11* – теплообменники; *10* – емкость регенерированного амина; *12* – десорбер; *14* – рефлюксная емкость; *16* – кипятильник

Такая схема, при некотором увеличении кратности циркуляции абсорбента, позволяет по сравнению с обычной схемой такого типа до 10-15 % снизить расход пара на регенерацию раствора при незначительных капитальных дополнительных затратах на обвязку второго потока регенерированного раствора.

При очистке газа с высоким содержанием кислых компонентов, когда необходимо большое количество абсорбента, целесообразно осуществить двойное расширение (выветривание) насыщенного амина при разном давлении. На I ступени при давлении 1,5-2,0 МПа из раствора выделяется основное количество растворенных углеводородов, что обеспечивает в дальнейшем низкое содержание их в кислом газе (<2 % об.) - это гарантирует высокое качество получаемой серы. Этот поток экспанзерного газа либо используется на собственные нужды в виде топливного газа, либо после грубой очистки от сероводорода (или без нее) компримируется и смешивается с основным потоком сырого газа, поступающего на очистку. На II ступени при давлении, близком к атмосферному, без тепловой регенерации выделяется из раствора поток кислого газа, который после выделения из него воды и охлаждения может быть непосредственно направлен на установку получения серы. За счет этого сокращается до 10 % расход пара на регенерацию насыщенных растворов аминов.

В схеме дополнительно устанавливается насос для подачи насыщенного раствора из второго выветривателя в десорбер, который работает в крайне неблагоприятных условиях (высокая степень насыщения амина кислыми газами и относительно высокая температура раствора) - это недостаток схемы.

При очистке газа, содержащего наряду с H_2S и CO_2 , сероокись углерода в абсорбере может быть предусмотрена зона поглощения и гидролиза CO_2 , состоящая из 5-8 тарелок, куда подается регенерированный раствор амина с повышенной температурой 60-80 °С. При этом для эффективного ведения процесса осуществляется переток раствора из верхней зоны абсорбера в нижнюю часть зоны гидролиза.

В отличие от стандартной схемы в указанной схеме охлаждение и конденсация парогазовой смеси, выделяющейся из десорбера, проводится в верхней части колонны путем непосредственного контакта с флегмой, циркулирующей в замкнутом цикле. Такая схема позволяет снизить коррозию технологического оборудования и сократить число аппаратов (конденсатор-холодильник, сепаратор и др.).

В производственных схемах аминовой очистки газа предусматривается также система фильтрации раствора и ввода активатора в систему. По схеме, приведенной на рис. 2.39, работают большинство установок очистки газа от кислых компонентов в Канаде, Франции, США.

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

- 1. Проанализированы сравнительные характеристики осушителей.***
- 2. Изучены физико-химические свойства этаноламинов и их водных растворов.***
- 3. Исследован механизм поглощения H_2S и CO_2 и сернистых компонентов.***
- 4. Изучены технологические схемы процесса очистки газа водными растворами аминов.***

ГЛАВА II. АДсорбЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПРИРОДНОГО ГАЗА ОТ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ

2.1. Адсорбция цеолитами

Синтетические цеолиты обладают рядом уникальных свойств, отличающих их от адсорбентов других типов, из которых для целей сероочистки первостепенное значение имеют следующие:

ярко выраженная избирательность адсорбции и полярных молекул;

высокая адсорбционная емкость при повышенных температурах (до 100 °С) и

малых парциальных давлениях извлекаемого компонента;

близкость диаметров входных окон в полости цеолита к размерам молекул, что позволяет осуществить селективную адсорбцию.

В табл. 3 собрана информация о емкости различных адсорбентов по отношению к сульфиду водорода, которая показывает, что наибольшей ёмкостью по H_2S обладают цеолиты. Аналогичный вывод можно сделать также при сравнении активности различных видов сорбентов по отношению к меркаптанам.

Таблица 3.

Емкость различных адсорбентов по сульфиду водорода
($t = 30$ °С, $p_{H_2S} = 50$ мм рт. ст.)

Адсорбент	Удельная поверхность, m^2/g	Количество адсорбированного H_2S	
		mg/m^2	mg/g
Магниевый силикат ($SiO_2/MgO = 1,62$)	428,6	0,0553	23,65
Магниевый силикат ($SiO_2/MgO = 2,28$)	324,5	0,0654	21,23
Силикагель	313,2	0,0245	7,67
Активный уголь	1285,5	0,0229	29,28
	1209,0	0,0319	38,60
	495,0	0,07807	38,75
Цеолит F-9	–	–	102,35
Цеолит 13X	–	–	91,10
Цеолит 5A	–	–	91,54

Высокая емкость цеолитов по серосодержащим компонентам обусловлена наличием сильного электростатического поля в адсорбционных полостях.

В работе изучен механизм адсорбции сульфида водорода и сероорганических соединений на цеолитах и показано, что при адсорбции имеет место взаимодействие атома серы с обменными катионами и протонами $R_2S(H_2S, RSH) - Me^{n+}(H^+)$, сила которого определяется, с одной стороны, электронодонорными свойствами атома серы в молекулах адсорбатов, с другой - акцепторными свойствами катионов на поверхности цеолитов.

Донорная способность атомов серы возрастает с увеличением степени метилирования органических молекул: $(CH_3)_2S > C_2H_5SH > CH_3SH > H_2S > COS$.

В такой же последовательности изменяется адсорбционная емкость цеолитов по сернистым соединениям. Влияние типа цеолита и основности обменного катиона на адсорбционную емкость иллюстрирует табл. 3.1.

Замена части катионов натрия катионами калия с большей основностью приводит к увеличению емкости цеолитов. Причиной повышенной емкости цеолитов типа X по сравнению с цеолитами типа Y является более высокая концентрация катионов в первых.

Таблица 3.1.

Адсорбционная емкость различных цеолитов по сульфиду водорода в динамических условиях (скорость газа 0,03 м/с, концентрация H_2S 0,01 % об., газ-носитель – азот)

Цеолит	Емкость по сульфиду водорода (г/100 г цеолита) при различной температуре		
	25 °С	70 °С	180 °С
LiNaX	11,6	5,0	1,6
NaX	11,9	5,3	1,8
KNaX	13,6	6,8	2,1
LiNaY	2,4	0,8	0,5
NaY	3,0	1,3	0,8
KNaY	3,3	1,5	0,9

Для сероочистки природного газа применяются цеолиты типа NaA (4A), CaA (5A), NaX (13X). Как следует из рис. 3, наибольшей

адсорбционной емкостью почти во всем интервале парциальных давлений сульфида водорода и этилмеркаптана обладает цеолит NaX. При давлениях до 1 мм рт. ст. величина адсорбции на цеолитах CaA и NaX примерно одинакова. Следует, однако, отметить, что несмотря на лучшие адсорбционные характеристики цеолита NaX по индивидуальным сернистым соединениям, целесообразность выбора того или иного цеолита рис. 3 для решения конкретных задач во многом определяется составом природного газа. В отличие от цеолитов с меньшим размером входных окон в адсорбционные полости (NaA, CaA) цеолиты NaX поглощают все молекулы с эффективным диаметром менее 9А.

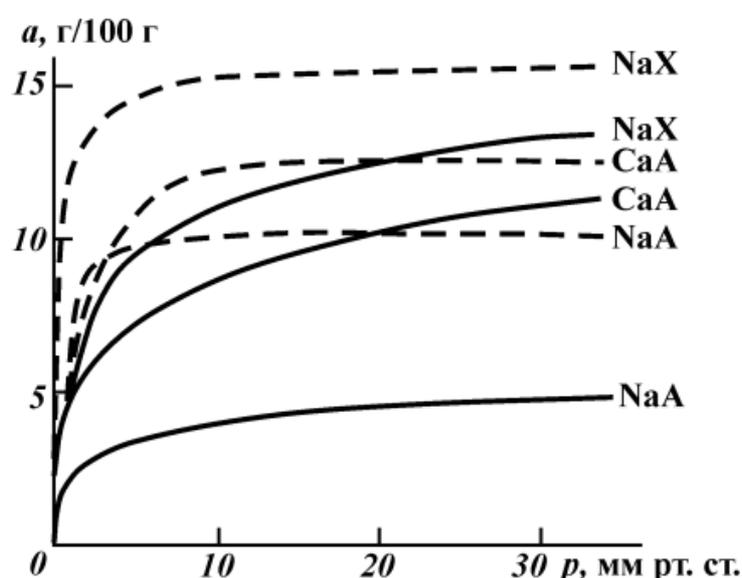


Рис. 3. Изотермы адсорбции сульфида водорода (сплошные линии) и этилмеркаптана (пунктирные линии) на различных цеолитах.

Наличие в газе высоких концентраций тяжелых алифатических или ароматических углеводородов и других соединений, хорошо сорбируемых цеолитом, может оказать значительное влияние на величину адсорбционной емкости цеолита по сернистым соединениям.

Табл. 3.2. иллюстрирует принципиальную способность различных типов цеолитов адсорбировать молекулы соединений, входящих в состав природного газа.

Наибольшее влияние на емкость цеолитов по сернистым соединениям оказывают пары воды. В случае очистки влажных углеводородных газов вода сорбируется в лобовых слоях цеолита, практически полностью вытесняя из пор сернистые соединения. Присутствие в газе диоксида углерода, особенно в больших количествах, обуславливает возникновение совместной адсорбции, которая снижает емкость цеолитов по сульфиду водорода и меркаптанам. Изменение адсорбционной емкости цеолита NaY по сульфиду водорода при различных соотношениях $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{S}$ в газе приведено в табл. 3.3.

Таблица 3.2.

Способность компонентов природного газа адсорбироваться различными типами цеолитов

Молекула	Критический диаметр молекулы, А	Цеолит		
		NaA	CaA	NaX
H_2O	2,6	x	x	x
CO_2	2,8	x	x	x
H_2S	3,6	x	x	x
CH_4	4,0	x	x	x
C_2H_2	3,0	x	x	x
C_2H_4	4,3	x	x	x
C_3H_6	5,0	x	x	x
C_2H_6	4,4	x	x	x
C_4H_8	5,1	—	x	x
Бензол	6,7	—	—	x
Толуол	6,7	—	—	x

Распределение соединений в слое цеолита CaA при совместной адсорбции воды, диоксида углерода и сульфида водорода показано на рис. 3.1.

Таблица 3.3.

Адсорбционная емкость цеолита NaY по сульфиду водорода при различных соотношениях $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$ в газе (концентрация H_2S в газе 0,1 % об., температура 25 °С, скорость потока 4 см/с)

Концентрация CO_2 в газе, % об.	Отношение концентраций $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$	Емкость цеолита по H_2S , г/100 г
0,1	1	6,05
0,5	5	6,00
1,0	10	5,88
2,0	20	5,36
5,0	50	4,96
10,0	100	4,75

В процессе очистки природных газов, когда происходит и совместная адсорбция различных углеводородов, распределение компонентов в слое становится более сложным, и, кроме того, меняющимся во времени. По сорбируемости на цеолитах соединения, входящие в состав природного газа, могут быть расположены в ряд $\text{H}_2\text{O} > \text{RSH} > \text{H}_2\text{S} > \text{COS} > \text{CO}_2$. Сорбируемость углеводородов возрастает по мере увеличения их молекулярного веса.

Факт соадсорбции компонентов природного газа, изменения его состава во времени должны быть учтены на стадии проектирования. Анализ возможного влияния соадсорбции компонентов позволит правильно рассчитать размеры аппаратуры, продолжительность стадии очистки, условия проведения процессов адсорбции и регенерации, правильно выбрать тип цеолита в зависимости от поставленной цели.

Практический интерес представляет изучение характера изменения углеводородного состава природного газа во времени. К процессам, чувствительным к колебаниям состава сырьевого газа, относится, например, процесс низкотемпературного извлечения гелия, включающий стадии сжижения и газофракционирования. Изменение концентрации углеводородов в очищенном газе во времени в процессе очистки природного газа приведено на рис. 3.2.

Анализ изменений состава очищенного газа во времени позволил авторам установить некоторые закономерности, которые легли в основу выработанной методики расчета адсорбционной емкости цеолита по

меркаптанам в зависимости от содержания в природном газе воды и тяжелых углеводородов.

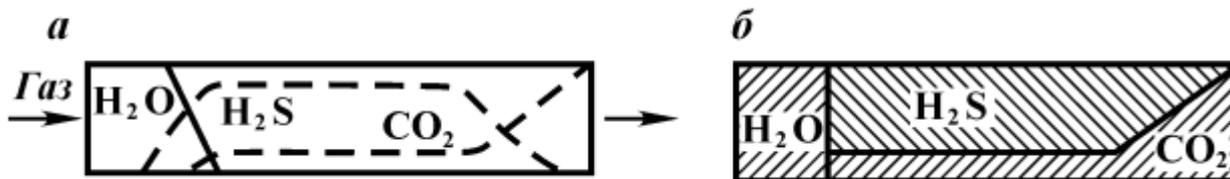


Рис. 3.1. Распределение соединений в слое цеолита %:
а – реальное; б – модель.

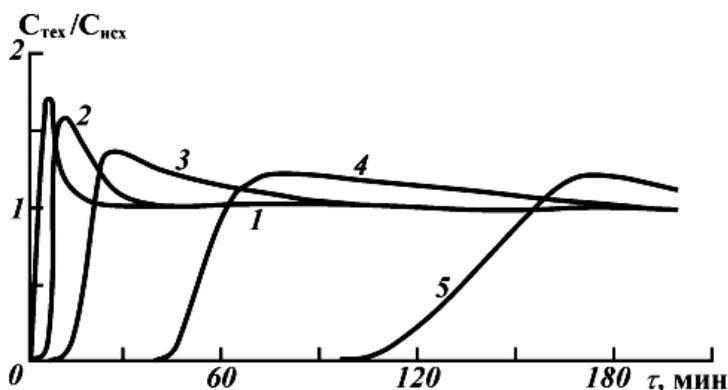


Рис. 3.2. Изменение во времени τ относительной концентрации различных углеводородных компонентов природного газа ($C_{тек}/C_{исх}$) на выходе из адсорбера.

1 – этан; 2 - пропан; 3 – бутан; 4 – пентан; 5 – гексан.

Было установлено следующее:

- к моменту появления за слоем цеолита какого-либо углеводорода (например, пентана) содержание в адсорбенте углеводорода, имеющего на две метильные группы меньше (например, пропана), практически равно нулю;
- к моменту появления за слоем меркаптанов в адсорбенте кроме них содержатся углеводороды C_{6+} , сульфид водорода и вода;
- углеводороды C_{6+} на 90 % представлены гексаном;
- влага адсорбируется полностью;
- количество адсорбированного сульфида водорода составляет около 50 % от количества его, поступившего в слой на стадии очистки.

Учитывая тот факт, что концентрация сульфида водорода (2-4 мг/м³), в природном газе, поступающем на очистку, было много меньше концентрации

меркаптанов (400-500 мг/м³), тяжелых углеводородов (9,84 г/м³) и воды (66 мг/м³), влияние сульфида водорода на емкость цеолита не учитывалось.

В основу методики расчета были положены концепции теории объемного заполнения микропор. Суммарная величина адсорбции меркаптанов, воды и гексана соответствует предельному объему адсорбционного пространства цеолита W_0 , см³/г. Учитывая тот факт, что вода полностью сорбируется цеолитом, занимая при этом объем адсорбционного пространства:

$$W_0'' = \frac{a_B}{\rho_B \cdot 100}$$

где a_B – ёмкость цеолита по воде, г/100; ρ_B – плотность воды в адсорбционной фазе, г/м³; меркаптаны и гексан при адсорбции занимают объём адсорбционного пространства

$$W_0'' = W_0 - W_0'$$

Для вывода корреляционного уравнения, количественно описывающего значение динамической активности цеолита по меркаптанам в зависимости от содержания в очищаемом газе гексанов, было введено понятие “динамического” коэффициента разделения K_p

$$K_p = \frac{a_M C_G}{C_M a_G}$$

где a_M - максимальная динамическая активность цеолита по меркаптанам, % мас.; C_M - концентрация меркаптанов в очищаемом газе, г/м³; C_G - концентрация гексана в очищаемом газе, г/м³; a_G - величина адсорбции гексана цеолитом во времени выравнивания концентрации меркаптанов в газе до и после адсорбера, % мас.

Предполагая постоянство K_p в относительно узком интервале концентраций меркаптанов и гексана в очищаемом газе, можно записать:

$$a_G = \frac{a_M C_G}{K_p C_M}$$

Тогда объем адсорбционного пространства цеолита, занимаемый гексаном и меркаптаном, составит

$$W_0'' = W_0 - W_0' = \frac{a_m}{100\rho_m} + \frac{a_r}{100\rho_r} = \frac{a_m}{100\rho_m} + \frac{a_m C_r}{100\rho_m K_p C_m}$$

Обобщая все уравнения, получим уравнение, позволяющее рассчитать адсорбционную емкость цеолита 13X по меркаптанам при реальном содержании в газе гексана и воды:

$$a_m = \frac{K_p C_m \rho_m \rho_r \left(100W_0 - \frac{a_b}{\rho_b}\right)}{C_1 100\rho_m + K_p C_m \rho_r} = \frac{K_p C_m \rho_m \rho_r \left(100W_0 - \frac{C_b v_\tau}{G}\right)}{C_r \rho_m + K_p C_m \rho_r}$$

где C_b - концентрация воды в газе, г/м³; V - расход газа, м³/ч; τ - продолжительность адсорбции, ч; G - масса цеолита в адсорбере, г; ρ_r и ρ_m - соответственно плотность гексана и меркаптана, г/см³.

В работе на основании изучения процесса очистки метана от сульфида водорода в присутствии CO₂ предложены данные для расчета размеров адсорберов для широкого интервала отношений CO₂ : H₂S в газе. Авторами был изучен процесс очистки метана цеолитом 5A в следующем диапазоне рабочих параметров: давление от 34 до 68 ата, температура 25+48 °С, линейная скорость 0,05-0,15 м/с, концентрация сульфида водорода 15-1000 млн.⁻¹, диоксида углерода 1-5 об. %, воды - 100 %, насыщение при 25 °С.

Как следует из рис. 3.1, при совместной адсорбции воды, диоксида углерода и сульфида водорода слой цеолита условно может быть разбит на три основные зоны: зона равновесной адсорбции воды (L_{H₂O}), зона совместной адсорбции сульфида водорода и диоксида углерода (L_{H₂S, CO₂}) и зона массопереноса сульфида водорода (L_{H₂S}), где имеет место вытеснение диоксида углерода сульфидом водорода. Высота слоя, используемая для адсорбции воды, может быть рассчитана по формуле

$$L_{H_2O} = \frac{(F_w)_{H_2O} \cdot \tau}{a_{H_2O} \rho_{ад}} \cdot 10^2$$

где F_w - массовый расход газа, $г/м^3$; a_{H_2O} - адсорбционная емкость цеолита 5А по воде, $г/100 г$; $\rho_{ад}$ - плотность адсорбента, $г/см^3$; S - площадь поперечного сечения адсорбера, $см^2$.

При этом авторы предположили, что величина динамической активности цеолита по воде составляет 60 % от статической при данном парциальном давлении.

Высота зоны совместной адсорбции сульфида водорода и диоксида углерода L_{H_2S,CO_2} рассчитывалась по аналогичной формуле. Как следует из рис. 3.3., динамическая емкость цеолита по сульфиду водорода существенно зависит от его содержания в смеси.

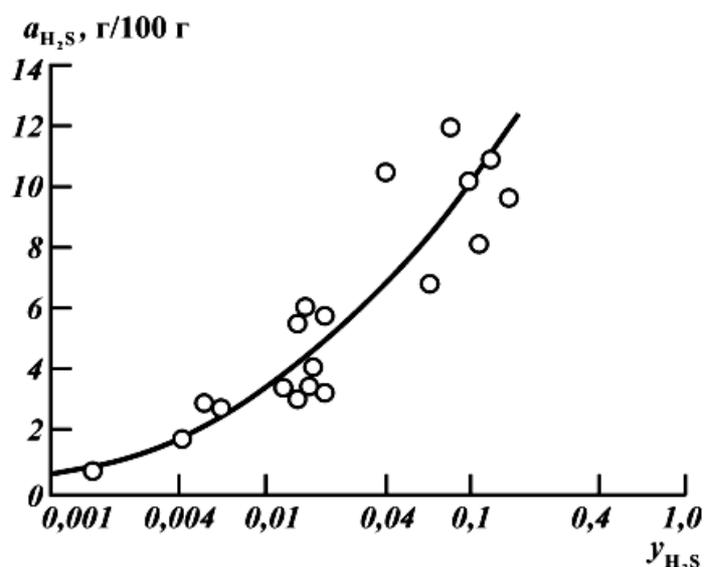


Рис. 3.3. Изменение равновесной ёмкости a_{H_2O} цеолита 5А по сульфиду водорода (в динамических условиях) в зависимости от мольной доли y_{H_2S} для смеси сульфид водорода – диоксид углерода.

Высота зоны массопередачи сульфида водорода L_{H_2S} в значительной мере определяется отношением $CO_2 : H_2S$ в газе и массовым расходом сульфида водорода (рис. 3.4.). Помимо указанных зависимостей на размеры всех зон оказывают влияние продолжительность адсорбции, температура процесса, размер пор цеолита, полнота десорбции всех компонентов на стадии регенерации, углеводородный состав очищаемого газа.

Следует отметить, что от температурных условий будет зависеть также селективность цеолитов по отношению к сернистым соединениям.

В работах посвященных изучению адсорбционного равновесия для смеси сульфида водорода с пропаном и бутаном на цеолитах NaX и CaA при различных температурах, получено резкое уменьшение коэффициента разделения по сульфиду водорода с ростом температуры. При адсорбции смеси н-бутана с сульфидом водорода на цеолите CaA при температурах 0-25 °С преимущественно сорбируется сульфид водорода (отношение $H_2S : C_4H_{10}$ в адсорбционной фазе составляет 2,38 : 1,5).

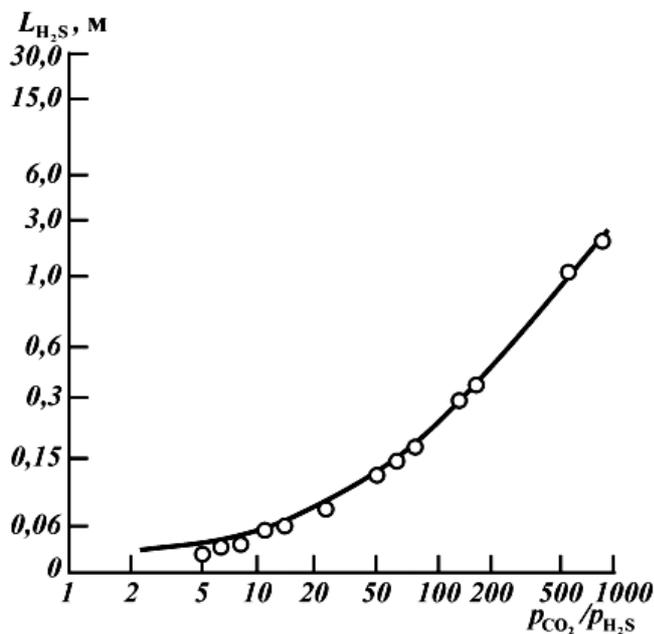


Рис. 3.4. Зависимость высоты L зоны массопередачи сульфида водорода от соотношения парциальных давлений диоксида углерода и сульфида водорода P_{CO_2}/P_{H_2O}

При температурах выше 75 °С имеет место обращение равновесия: на цеолитах начинает предпочтительно адсорбироваться бутан (отношение $H_2S:C_4H_{10}$ в адсорбционной фазе составляет 0,33). Это обстоятельство объясняется различным влиянием температуры на характер взаимодействия неполярных молекул пропана и бутана и полярных молекул сульфида водорода с поверхностью цеолита. Неспецифическое взаимодействие молекул углеводородов с поверхностью цеолита, обязанное проявлению дисперсионных сил, мало чувствительно к изменению температуры, в то время как энергия специфического взаимодействия молекул сульфида

водорода с катионами каркаса цеолита резко падает при повышении температуры.

Интересной представляется информация, посвященная влиянию основного компонента природных газов - метана на адсорбцию сернистых соединений. В работе в динамических условиях была изучена адсорбция этилмеркаптана на цеолите NaX при повышенных давлениях, характерных для промышленной газопереработки. Условия экспериментов были следующими.

Концентрация меркаптанов в газе, г/м ³	0,1–1,5
Давление газа, МПа	0,49–6,0
Расход газа, м ³ /ч.....	2,5–10
Температура, °С	20–110
Высота слоя цеолита, м.....	0,3–0,8
Диаметр слоя цеолита, см.....	4,4

В качестве газа-носителя использовали природный газ, содержащий 99,6 % об. метана, 0,5 % этана и осушенный до точки росы минус 60 °С.

В работе было показано, что равновесная адсорбционная емкость a_0 цеолита NaX при всех давлениях газа определяется лишь температурой проведения процесса t (°С) и парциальным давлением меркаптана p (мм рт. ст.):

$$a_0 = \frac{4,8 \cdot 10^4 t^{-2,06} p_M}{t + 355 t^{-1,82} p_M}$$

Высота работающего слоя L_0 зависит также от гидродинамического режима в адсорбере:

$$L_0 = \frac{1,2 \cdot 10^4 p_M}{t + 1,3 p_M} \text{Re}^{0,17} (273 + t)^{2,14}$$

Где Re – критерий Рейнольдса.

Присутствие газа-разбавителя (метана) не оказывает влияния на адсорбцию меркаптана.

В то же время в работе сделан вывод о влиянии метана на адсорбционную емкость цеолита 5А по сульфиду водорода. При этом снижение емкости цеолита в значительной степени зависит от концентрации

сульфида водорода в газе и общего давления в смеси. Например, снижение емкости цеолита по сульфиду водорода при $p_{\text{H}_2\text{S}}=10^{-2}$ ата составляет 40 % при общем давлении смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ 20 ата и 70 % при общем давлении смеси 100 ата. Соответствующие величины для $p_{\text{H}_2\text{S}} > 0,4$ ата равны 8 и 19 %. Опыты, проведенные в динамических условиях, показали, что с ростом общего давления газа линейно увеличивается высота работающего слоя и так называемой “мертвой зоны” (рис.3.5). Предложенная в работе методика расчета промышленных адсорберов, используемых для очистки природного газа от сульфида водорода, предусматривает учет совместной адсорбции всех компонентов природного газа.

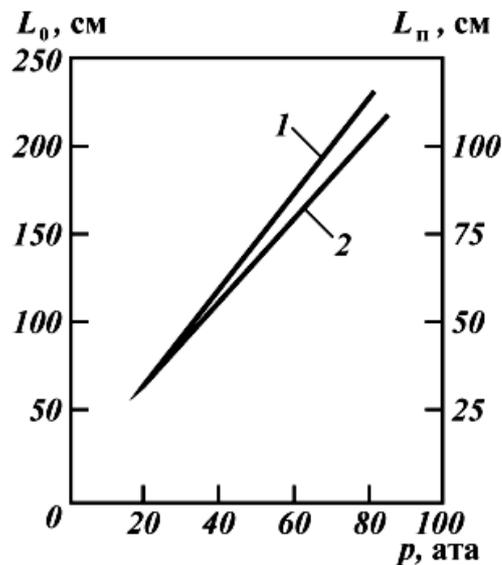


Рис. 3.5. Влияние давления газа p на высоту работающего L_0 (кривая 1) и “мёртвого” L_n (кривая 2) слоёв адсорбента при очистке смеси $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ от сульфида водорода (концентрация H_2S 0,1% мол., скорость газа 0,15 см/с).

$$\tau_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{адH}_2\text{S}}}{m_{\text{вH}_2\text{S}}}$$

где $m_{\text{адH}_2\text{S}}$ – адсорбционная емкость слоя цеолита по H_2S , г;
 $m_{\text{вH}_2\text{S}}$ – скорость поступления H_2S в слой цеолита, г/мин;

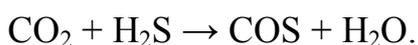
$$m_{\text{адH}_2\text{S}} = \rho_{\text{ц}} AL_{\text{эф}} a_{\text{вH}_2\text{S}}$$

$\rho_{ц}$ – плотность цеолита, г/см³; A – площадь поперечного сечения адсорбера, см²; $L_{эф}$ – эффективная длина слоя адсорбента, см; $a_{\text{H}_2\text{S}}$ – емкость единицы массы цеолита, равновесная с входной концентрацией H_2S , г/г цеолита;

$$m_{\text{H}_2\text{S}} = V_n C_{\text{O}_{\text{H}_2\text{S}}} \rho_{\text{H}_2\text{S}}$$

где V_n – расход газа, поступающего в адсорбер при нормальных условиях (0 °С, 1 ата), см³/мин; $C_{\text{O}_{\text{H}_2\text{S}}}$ – входная концентрация H_2S в газе, % об.; $\rho_{\text{H}_2\text{S}}$ – плотность сульфида водорода при нормальных условиях, г/см³.

В случае совместного присутствия CO_2 и H_2S в очищаемом на цеолитах природном газе было обнаружено, что количество COS на выходе из адсорбера превышает его количество в сырьевом газе. Это говорит о том, что применяемые для очистки природного газа молекулярно-ситовые адсорбенты выступают как катализаторы в реакции



Образовавшийся COS вследствие низкой полярности молекул и невысокой температуры кипения слабо поглощается в слое цеолита. Указанный фактор является нежелательным, поскольку приводит к фактическому ухудшению качества получаемого товарного газа, а также к потере части газовой серы. В тех случаях, когда присутствие COS допускается в газе (учитывается его низкая коррозионная активность), данная реакция может быть использована для того, чтобы уменьшить количество адсорбированного H_2S , продлевая таким образом время цикла или уменьшая необходимое для сероочистки количество цеолита.

Константа равновесия реакции равна $K_{p(298 \text{ К})} = 6,6 \cdot 10^{-6}$. Однако вследствие адсорбции на цеолитах образующейся воды равновесие смещается вправо. В табл. 3.4 приведены сравнительные данные по образованию COS в природном газе с различной исходной концентрацией H_2S и содержанию CO_2 , равном 2,2% мол. при давлении 52,5 ата на цеолитах цеолитах 5А с преимущественным содержанием катионов Ca^{2+} и на цеолитах 4А и 13Х с преобладанием катионов Na^+ .

Таблица 3.4.

Сравнительная характеристика различных цеолитов при очистке природного газа от сульфида водорода до $C_{\text{проск}}^{\text{H}_2\text{S}} = 1 \text{ млн.}^{-1}$

Цеолит (номер образца)	$C_{\text{иск}}^{\text{H}_2\text{S}}$, млн. ⁻¹	t , °С	Адсорбционная емкость по H_2S , г/100 г		Степень конверсии H_2S , %
			Кажущаяся*	Истинная**	
Цеолиты с низкой степенью превращения H_2S					
5А-1	40	24,5	0,16	0,15	5
5А-II	40	24,5	0,18	0,15	17
Цеолиты с промежуточной степенью превращения H_2S					
4А-1	33	15,5	0,93	0,42	55
4А-II	33	15,5	1,30	0,45	64
Цеолиты с высокой степенью превращения H_2S					
13Х-1	33	15,5	1,07	0,13	88
* Включает H_2S как физически адсорбированный, так и химически конвертированный в COS .					
** В отличие от кажущейся емкости не включает H_2S , конвертированного в COS .					

Представленные в табл. 3.4 данные показывают, что каталитическая активность цеолитов в реакции повышается при наличии в их составе катионов Na^+ . Наибольшую каталитическую активность проявляет цеолит 13Х, а наибольшей адсорбционной емкостью по сульфиду водорода (в том числе истинной) обладает цеолит 4А-II. Было установлено также, что скорость образования COS на цеолите 4А-II при постоянстве концентрации CO_2 пропорциональна концентрации H_2S в степени 0,4, а эффективность превращения H_2S на указанном адсорбенте пропорциональна концентрации сульфида водорода в степени (-0,6). Таким образом, влияние реакции на протекание процесса адсорбции H_2S уменьшается с увеличением концентрации данного компонента.

Так, при увеличении содержания H_2S в сырьевом газе от 30 до 160 млн.⁻¹ кажущаяся емкость по данному компоненту адсорбента 4А-II уменьшается примерно на 25 %. Следовательно, применение для расчета газоочистных адсорберов равновесных результатов, полученных при поглощении чистого H_2S , может привести в указанном случае к существенной конструктивной ошибке.

С целью подавления образования COS при очистке газообразных углеводородных потоков в качестве адсорбента используют кристаллический цеолит с диаметром пор $\geq 5 \text{ \AA}$, в котором, по крайней мере, 45 % атомов

алюминия ассоциированы с катионом щелочноземельного металла с атомной массой < 56 . Кроме того, на стадии десорбционной продувки цеолита в углеводородный поток перед его пропуском через адсорбционный слой рекомендуется инжектировать водяной пар в количестве, достаточном для равномерной адсорбции слоем 0,7 – 3,0% воды.

Таким образом, перед началом стадии адсорбции цеолит содержит предварительно адсорбированную воду, которая “блокирует” адсорбцию вновь образовавшихся по реакции молекул воды и, следовательно, препятствует сдвигу рассматриваемой равновесной реакции в сторону образования COS.

2.1.2. Регенерация цеолитов в процессе сероочистки природного газа

Процессы адсорбционной очистки углеводородных газов от сернистых соединений являются периодическими. После появления за слоем адсорбента сернистых соединений в количестве, определяемом требованиями потребителя, сорбент подвергают регенерации. Регенерацию цеолитов проводят путем продувки слоя нагретым очищенным газом или путем снижения давления в системе. Первый способ является более распространенным. Температурный режим регенерации выбирают исходя из условий десорбции наиболее сильно адсорбируемого компонента, входящего в состав очищаемого газа. Таким компонентом, как правило, являются пары воды. Сильное взаимодействие между полярными молекулами воды и элементами кристаллической структуры цеолита требует применения на стадии регенерации более высоких температур, чем это необходимо для удаления сернистых соединений. Обычно регенерацию цеолитов с целью их подготовки к следующему циклу адсорбции проводят при температурах 300-320 °С.

На рис. 3.6 представлены типичные зависимости, полученные авторами при изучении стадии регенерации цеолитов в процессе очистки природного газа. В качестве продувочного газа использовали очищенный природный газ.

Максимум концентрации соединений, десорбированных из цеолита, соответствовал определенной температуре газа на выходе из адсорбера в период регенерации: для сульфида водорода 90 °С, для меркаптанов 200 °С, для воды 300 °С. В момент интенсивного выделения примесей наблюдалось замедление скоростей подъёма температуры слоя цеолита, что обусловлено повышенным расходом тепла на покрытие теплоты адсорбции компонентов.

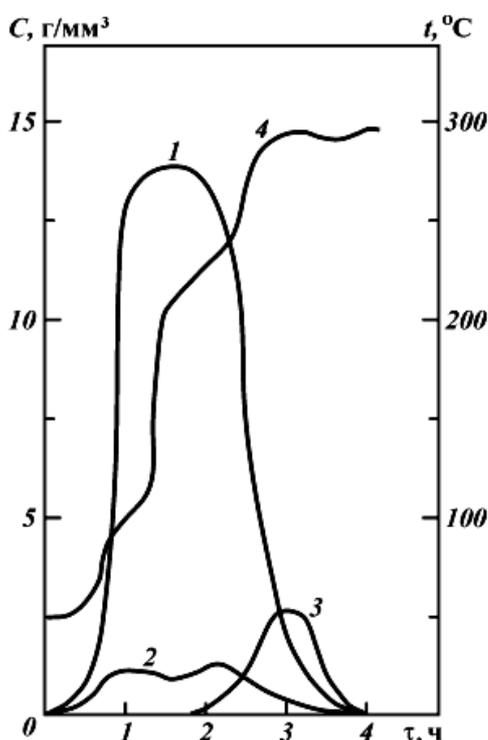


Рис. 3.6. График изменения во времени τ температуры газа t (кривая 4) и выходные кривые регенерации для меркаптанов (кривая 1), сульфида водорода (кривая 2) и воды (кривая 3).

Концентрация компонентов в газах регенерации в момент, отвечающий максимуму C_{\max}^i и время десорбции основной массы компонента $\Delta\tau$, зависели от содержания этих компонентов в адсорбенте к началу регенерации, размера гранул, скорости диффузии молекул в порах, температуры и расхода газа, используемого для регенерации, его теплоемкости. При постоянстве условий регенерации отношение $C_{\max}^i / C_{\text{ср}}^i$ ($C_{\text{ср}}^i$ средняя концентрация i -го компонента в газах регенерации, равная отношению содержания i -го компонента в адсорбенте в начале регенерации к объему газов регенерации) и $\Delta\tau_i / \tau$ (τ - продолжительность стадии регенерации) для одного и того же

размера гранул адсорбента являются характеристиками пары адсорбент - адсорбат.

С увеличением диаметра гранул при тех же условиях регенерации время появления максимальной концентрации компонентов практически сохранялось, однако вследствие уменьшения коэффициентов внутренней диффузии и замедления теплопередачи внутри гранул цеолита происходило размытие пиков. Влияние размера гранул адсорбента проявлялось тем сильнее, чем выше сорбируемость компонента. Так, при использовании цеолита NaX с размером гранул 3,2 мм вместо 1,6 мм отношение C_{max}^i / C_{cp}^i для сульфида водорода уменьшилось в 1,2 раза, для меркаптанов в 1,35 раза, для воды в 1,5 раза.

На кинетических кривых регенерации можно заметить наличие второго максимума концентрации сульфида водорода, положение которого совпадает с максимумом концентрации меркаптанов. Появление сульфида водорода при температурах выше 200 °С связано с разложением меркаптанов на поверхности цеолита, который ведет себя как активный дегидросульфидирующий катализатор.

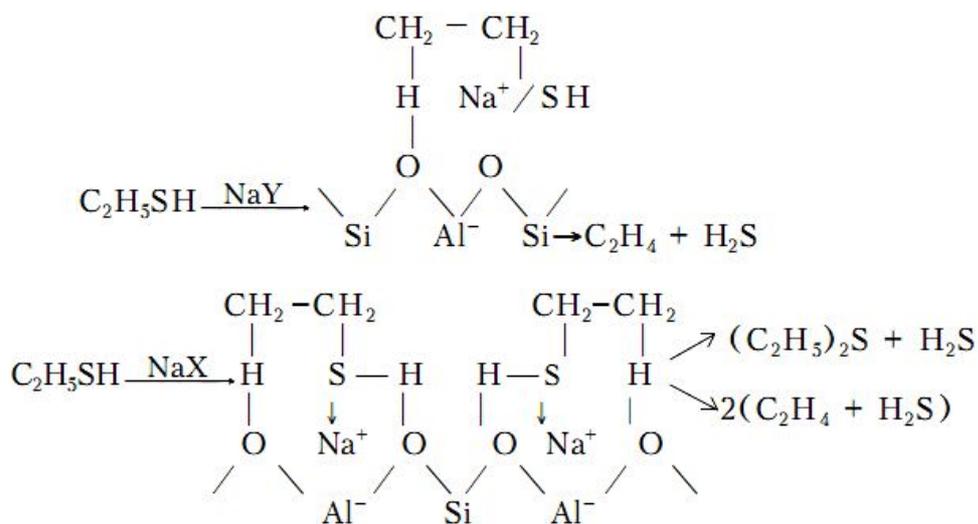
Каталитическая активность цеолитов в реакции крекинга меркаптанов меняется в соответствии с их положением в ряду NaX > NaY > NaA. Низкая каталитическая активность цеолита NaA объясняется недоступностью активных центров для молекул меркаптанов из-за малого размера входных окон. Замена ионов натрия другими ионами щелочных металлов для одного и того же типа цеолитов не приводит к заметному изменению степени разложения меркаптана (табл. 3.5).

Таблица 3.5.

Каталитическая активность щелочных форм цеолита типа Y в реакции разложения этантиола (температура реакции 400 °С, объемная скорость газа 12000 ч⁻¹)

Показатель	Катализатор				
	NaY	LiY	KY	PbY	CsY
Коэффициент обмена ионов натрия	–	70,3	91,8	70,5	63,5
Степень превращения, %	29,9	26,7	32,7	29,6	30,8

Состав продуктов крекинга зависит от взаимного расположения катионов в структуре цеолита, от соотношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Основными продуктами крекинга на цеолите NaY являются сульфид водорода и олефин. Более частое чередование катионов в структуре цеолита NaX делает возможным также взаимодействие соседних фрагментов молекул с образованием сульфидов:



Соотношение между продуктами разложения в значительной степени зависит от времени контакта меркаптана с поверхностью катализатора, как это наглядно иллюстрирует рис. 4.85.

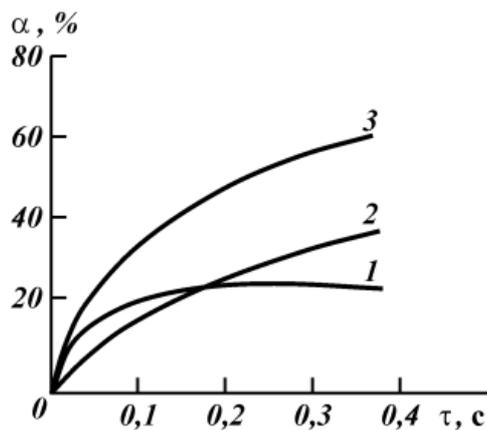


Рис. 3.7. Влияние времени контакта τ на степень конверсии α этилмеркаптана (кривая 3) и выход продуктов разложения: этилена (кривая 2) и диэтилсульфида (кривая 1) (цеолит NaX, температура 400°C).

Степень превращения меркаптанов на цеолитах зависит от температуры, строения и молекулярного веса меркаптанов. С увеличением

температуры, ростом молекулярного веса отщепление сульфогидридной группы происходит легче, так же как и при переходе от меркаптанов нормального строения к меркаптанам *изо*-строения. Так, степень разложения 2-пропандиола для всех цеолитов Na - формы выше, чем степень разложения этантиола в аналогичных условиях.

Сравнение реакционной способности этантиола и 2-пропантиола в реакции дегидросульфуризации на цеолитах Na-формы (температура реакции 400 °С, время контакта 0,3 с).

Катализатор.....	NaX	NaY	NaA
Степень разложения, %:			
этантiola.....	44,3	16,4	6,7
2-пропантiola.....	84,9	65,1	1,3

По характеру изменения крекирующей способности в работе цеолиты были разделены на две группы: цеолиты, активность которых почти не меняется от продолжительности работы (Zn, Cd, Mn, Ca, Na, Mg, Fe-формы) и цеолиты, активность которых постепенно снижается (Cu, Pb, Ag, Cr, Ni, Co – формы).

Так, никелевые и кобальтовые формы цеолитов обладают очень высокой начальной активностью, но с увеличением продолжительности работы активность их снижается почти до нуля. Снижение активности авторы объясняют сульфированием ионов металла сульфидом водорода - продуктом крекинга меркаптанов.

Следует, однако, отметить, что выводы авторов работы о том, что каталитическая активность цеолитов NaX не изменяется, не согласуются с данными других работ, что объясняется, возможно, малым временем воздействия продуктов разложения на катализатор.

Крекинг меркаптанов сопровождается полимеризацией образующихся непредельных соединений и постепенным закоксовыванием поверхности, блокировкой активных центров. Как следствие этого, каталитическая активность цеолита NaX постепенно снижается.

Блокировка активных центров углеродистыми отложениями, образующимися на стадии регенерации за счет разложения сероорганических соединений, является причиной быстрого снижения адсорбционной емкости цеолитов в процессах промышленной сероочистки природного газа.

В работе была изучена кинетика закоксовывания цеолита NaX за счет разложения этилмеркаптана при температурах 300-320 °С и проведена оценка связанного с закоксовыванием падения адсорбционной емкости цеолита. Закоксовывание цеолита проводили, пропуская через слой, разогретый до 320 °С, поток азота, содержащего этилмеркаптан в количестве 80-100 г/м³. Время контакта газа с цеолитом варьировали в пределах от 1 до 90 с. При всех условиях опыта меркаптаны в газе после цеолита отсутствовали, т.е. степень его разложения составляла 100 %. Из серосодержащих продуктов разложения были обнаружены сульфид водорода и диэтилсульфид, соотношение между которыми зависило от времени контакта и содержания кокса в цеолите. Изменение состава продуктов разложения в зависимости от содержания кокса в цеолите NaX представлено на рис. 3.8.

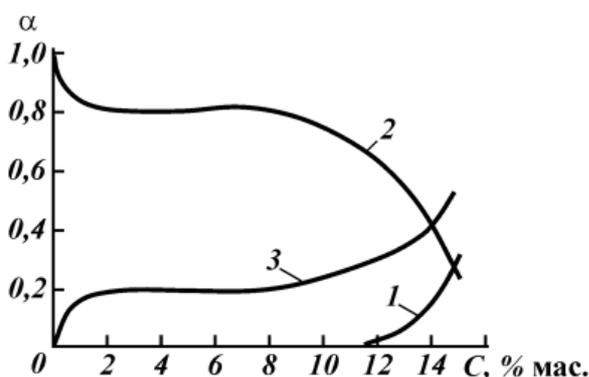


Рис. 3.8. Соотношение серосодержащих компонентов α в зависимости от содержания кокса на цеолите NaX в процессе разложения этиленмеркаптана при температуре 300 °С и времени контакта 40 с.

1 – C_2H_5SH ; 2 – H_2S ; 3 – $(C_2H_5)_2S$

Как следует из рисунка, при содержании в цеолите углеродистых отложений в количестве более 12 % мас. каталитическая активность цеолита снижается, количество сульфида водорода в продуктах разложения

уменьшается, диэтилсульфида нарастает, степень разложения этилмеркаптана снижается. Крекинг этилмеркаптана сопровождается закоксовыванием цеолита, скорость которого наиболее велика в начальный период, и замедляется по мере отравления активных центров. При содержании в цеолите отложений в количестве 15 % мас. дальнейшее их накопление прекращается.

В работе приведена зависимость, позволяющая определить содержание коксовых отложений C (% мас.), накапливающихся в цеолите за счет разложения определенных количеств этилмеркаптана G (г/г цеолита) при различных временах контакта τ (с):

$$C = 15 (1 - e^{-0,047\tau^{0,55} G})$$

Увеличение содержания кокса в цеолите приводило к снижению адсорбционной емкости, которое проявлялось тем значительнее, чем крупнее молекула адсорбата (рис. 3.9). Это свидетельствует о том, что зауглероживание сопровождается уменьшением объема пор и блокировкой входных окон в адсорбционные полости.

Исходя из зависимостей, представленных на рис. 3.9, было выведено уравнение, позволяющее рассчитать адсорбционную ёмкость частично закоксованного цеолита NaX по отношению к молекулам различных размеров:

$$a = a_0 e^{(0,078 - 0,046r)G}$$

где a - адсорбционная емкость закоксованного цеолита; a_0 - адсорбционная емкость незакоксованного цеолита, % мас.; G - содержание коксовых отложений в цеолите, % мас.; r - размер молекул адсорбата, А.

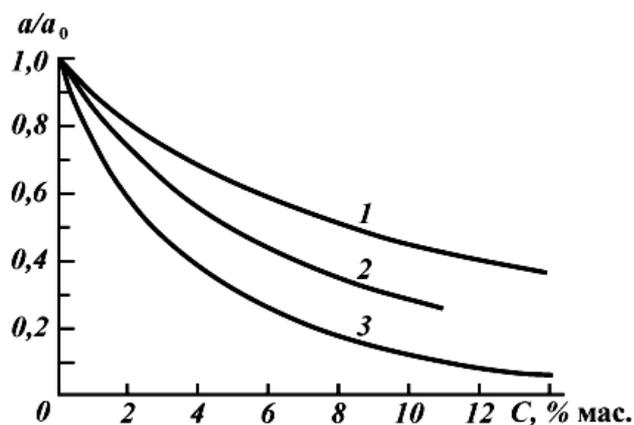


Рис. 3.9. Зависимость адсорбционной ёмкости a/a_0 цеолита 13X от содержания коксовых отложений C при адсорбции молекул различных размеров. 1 – вода; 2 – гексан; 3 – бензол.

Полученные значения хорошо совпадали с результатами определения количества коксовых отложений в пробах цеолита, отобранных в различное время из адсорберов промышленной установки. Следует отметить, что крекинг сероорганических соединений является не единственной причиной закоксовывания цеолитов в процессах сероочистки газов. Паразитарная каталитическая активность цеолитов при повышенных температурах проявляется и по отношению к тяжелым алифатическим и ароматическим углеводородам, входящим в состав природного газа, и по отношению к примесям диэтанолamina и этиленгликоля, которые могут попадать на цеолит при нарушении технологического режима на ступенях подготовки газа, предшествующих цеолитовой очистке. При этом анализ работ показывает, что особенно быстрое накопление углеродистых отложений на цеолитах происходит за счет крекинга диэтанолamina.

Автором был проведен обзор, позволяющий оценить стабильность диэтанолamina (ДЭА) и этиленгликоля (ЭГ), адсорбированных цеолитами 13X, 5A, SG-80 фирмы “Union Carbide” при температурах регенерации, в которых определенные количества ДЭА и ЭГ наносили на цеолиты и проводили регенерацию при постепенном подъеме температуры от 20 до 320 °C в течение трех часов с последующей выдержкой при 320 °C в течение часа. Интенсивная десорбция ЭГ с цеолитов наблюдается в интервале

температур 150-200 °С, интенсивная десорбция ДЭА - в интервале температур 200-250 °С. При этом как ЭГ, так и ДЭА претерпевают разложение, продуктами которого являются как газообразные соединения, так и нерегенерируемые отложения. Наиболее сильно каталитическая активность цеолитов проявляется в первые циклы адсорбции - регенерации. Далее наблюдается область равномерного накопления коксовых отложений, которой соответствует мало изменяющийся состав продуктов разложения.

При полной дезактивации активных центров крекинг ДЭА и ЭГ прекращается, нарастания количества коксовых отложений не происходит.

Накопление коксовых отложений при крекинге ДЭА при температурах регенерации на цеолитах 13X, 5A, SG-80 иллюстрирует рис. 4.88, из которого следует, что коксованию продуктами крекинга ДЭА наиболее подвержен цеолит 13X.

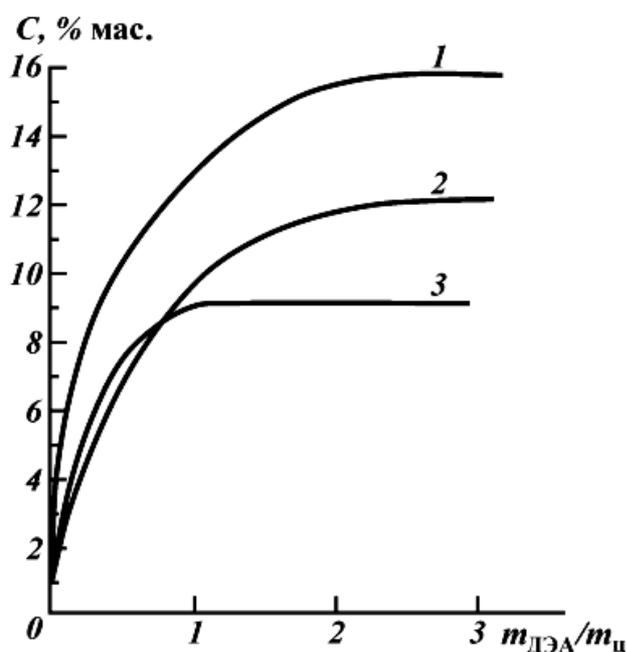


Рис. 3.10. Зависимость накопления коксовых отложений C за счёт разложения диэтанол амина от отношения массы ДЭА к массе цеолита $m_{\text{ДЭА}}/m_{\text{ц}}$ при регенерации различных цеолитов:
1 – 13X; 2 – 5F; 3 – SG-80.

Механизм коксообразования весьма сложен и отобразить химизм всех превращений, происходящих на поверхности цеолитов, не представляется

возможным. Состав и свойства кокса зависят от условий крекинга, природы исходных веществ, структуры самого цеолита

Закоксовывание цеолитов на стадии регенерации в процессах очистки газов приводит к негативным последствиям. Снижение адсорбционной емкости вызывает необходимость изменять режим эксплуатации промышленных установок, сокращать продолжительность стадии очистки, чаще проводить регенерацию.

Для увеличения срока службы адсорбента до замены в производственных условиях предпринимают различные меры: заведомо увеличивают количество адсорбента в адсорберах, устанавливают запасные адсорберы, проводят регенерацию цеолита в две ступени с удалением основной массы меркаптанов без разложения при температурах до 200 °С на первой ступени и десорбцией остаточного количества меркаптанов и воды при повышении температуры до 300-320 °С на второй.

При промышленной реализации адсорбционных процессов сероочистки приходится решать вопрос утилизации газов регенерации, в которых концентрируются сернистые соединения. Выбор рациональной схемы обработки газов регенерации во многом определяет экономику процесса в целом.

Газы регенерации от адсорбционных установок небольшой производительности обычно используют в качестве топлива в технологических печах, например, в процессах получения газовой серы.

В установках адсорбционной сероочистки большой мощности газы регенерации подвергаются обработке с целью выделения из них сернистых соединений. Способ обработки зависит от состава сернистых соединений и их концентрации.

Если в газах регенерации содержится, в основном, сульфид водорода и небольшие количества сероорганических соединений, применяются, в основном, аминовые процессы или процесс “Сульфинол”. Кислые газы

регенерации абсорбентов перерабатываются в элементарную серу по методу Клауса.

Определенную трудность представляет утилизация газов регенерации в процессах очистки от меркаптанов. Использование для извлечения меркаптанов растворов гидроксидов натрия или калия в общем случае оказывается нерентабельным вследствие большого расхода щелочи, обусловленного присутствием в газах регенерации сульфида водорода и диоксида углерода.

Рассмотрена схема, в которой сернистые соединения, содержащиеся в газах регенерации, гидрируют в алюмокобальтовом катализаторе при $t = 350+400$ °С. Образующийся сульфид водорода извлекают в блоке гликольаминовой очистки. Однако, как показано в, значительные колебания концентрации сернистых соединений в газах регенерации, а также наличие в них паров воды и тяжелых углеводородов затрудняют проведение процесса конверсии сероорганических соединений в сульфид водорода.

Также предложен процесс каталитического крекинга меркаптанов из газов регенерации цеолитов на высококремнеземном цеолите ИК-28-11.

Процесс разложения меркаптанов на катализаторе протекает в соответствии с последовательностью стадий, общей для соединений типа $C_nH_{2n+1}X$.

В результате разложения меркаптанов кроме сульфида водорода и низших парафинов, отходящих вместе с газовым потоком, получается смесь жидких углеводородов, могущая служить топливом.

Технология утилизации меркаптанов, основанная на их взаимодействии с элементарной серой в присутствии основного катализатора.

В работе показано, что лимитирующей стадией является образование полисульфидов по реакции



где $R - C_nH_{2n+1}X$; $n' = 1 \div 5$; $n = 2 \div 9$; определены энергия активации и константа скорости реакции.

2.1.3. Техничко-экономические показатели цеолитного способа очистки природного газа

Целесообразность того или иного способа очистки природного газа от сернистых соединений зависит от многих факторов и определяется производительностью установки, составом газа, концентрацией сернистых соединений и других примесей, требованиями потребителя к очищенному газу.

При решении конкретных практических задач, связанных с очисткой газа от сернистых соединений и частичным (или полным) удалением диоксида углерода, необходимо учитывать основные преимущества адсорбционных процессов перед жидкостными методами:

- способность обеспечить очистку от всех компонентов в одной системе;
- избирательность к сернистым соединениям при наличии в газах диоксида углерода;
- обеспечение глубокой осушки газа;
- простота в эксплуатации и возможность автоматизации.

По состоянию развития адсорбционной техники на сегодняшний день область применения адсорбционных процессов для очистки углеводородных газов от сернистых соединений определена в общих чертах так: это очистка малосернистых природных газов от сульфида водорода при высоком мольном соотношении CO_2/H_2S , подготовка газа перед криогенными установками, очистка природного газа, а также газообразных и жидких фракций переработки нефти от меркаптанов. Данная оценка произведена с учетом затрат на дополнительную обработку газов регенерации. Следует, кроме того, отметить, что при необходимости адсорбционные процессы, включая систему очистки газов регенерации, могут быть реализованы без

применения технологического пара. Указанное обстоятельство имеет важное значение при проектировании установок газоочистки для отдаленных газовых и нефтяных промыслов.

В связи с тем, что рабочие условия в процессах с применением цеолитов могут меняться в широких пределах, а методы утилизации газов регенерации разнообразны, дать всеобъемлющую оценку технико-экономических показателей, действенную во всех случаях, практически невозможно. Однако сравнение цеолитового метода с другими процессами для ряда отдельных случаев позволяет установить некоторые общие закономерности.

Сравнительные показатели экономической эффективности цеолитового и ТБФ-процесса изменятся, если к качеству товарного газа предъявляются требования по глубокой осушке до точки росы $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В этом случае после очистки газа ТБФ потребуется дополнительная ступень осушки газа цеолитами.

Двухступенчатая обработка газа, естественно, потребует значительно больших затрат. Например, только капитальные вложения на установку осушки природного газа от точки росы $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до точки росы $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ при давлении 5,5 МПа производительностью 3 млрд. м³/год составляет около 2 млн. руб.

Также проведено технико-экономическое сравнение адсорбционно-каталитического процесса очистки природного газа от сульфида водорода цеолитами с получением элементарной серы с аминовым процессом. Рабочие параметры процесса следующие:

Процесс	Аминовый	Адсорбционно-каталитический
Производительность по сырьевому газу, млрд. м ³ /год	5	5
Давление газа на входе в установку, МПа	5,5–6,0	5,5–6,0
Температура, °С:		
на входе	20–25	20–25
на выходе	25–30	25–30
регенерации	170	300–320
Содержание сульфида водорода:		
на входе, % об.	0,05	0,05
на выходе, мг/м ³	18–20	Не более 5
Точка росы очищенного газа, °С	Не осуш.	40 + –45
Удельный расход:		
топливного газа, м ³ /1000 м ³	14	3,3
воды, м ³ /1000 м ³	0,8	0,25
пара, т/1000 м ³	0,096	–
электроэнергии, кВт·ч/1000 м ³	5,5	2,1
Товарный газ, млрд. м ³ /год	4,83	4,93
Товарная сера, тыс. т/год	2,82	3,61
Капиталовложения, млн. руб.	20,67	12,32
Годовые эксплуатационные расходы, млн. руб.	7,3	3,9
Приведенные затраты на 1 руб. товарной продукции, коп/руб.	41,5	23,1

Резюмируя изложенное, можно сделать следующие выводы:

- как правило, адсорбционные процессы очистки природного газа сульфида водорода требуют несколько более высоких капитальных вложений, чем жидкостные методы;
- эксплуатационные затраты в адсорбционных процессах значительно ниже, чем в жидкостных, особенно это относится к энергозатратам;
- в адсорбционных процессах с закрытым циклом основная доля эксплуатационных затрат приходится на очистку газов регенерации цеолитов и утилизацию сернистых соединений.

В связи с этим применение адсорбционного процесса очистки природного газа от сернистых соединений нецелесообразно в тех случаях, когда объем газов регенерации составляет более 20% от объема обрабатываемого газа.

Представленная информация показывает, что в силу своих специфических особенностей адсорбционные процессы способны обеспечить наибольшую глубину извлечения сернистых соединений из природного газа, нежели любой из жидкостных процессов. Высокое сродство цеолитовых

адсорбентов к полярным молекулам, таким как сульфид водорода, меркаптаны, позволяет избирательно извлекать их из смесей с диоксидом углерода. Этот фактор имеет большое практическое значение при очистке малосернистого природного газа, когда соотношение мольных концентраций $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S} > 10$.

Наряду с очисткой газов от сернистых соединений, процессы с применением цеолитов обеспечивают осушку газа до остаточного содержания паров воды по точке росы $-60\text{ }^\circ\text{C}$ и ниже. Столь глубокая осушка необходима при последующем низкотемпературном разделении природного газа для получения гелия, этана и др.

При промышленной реализации адсорбционных процессов сероочистки приходится решать вопрос утилизации газов регенерации, в которых концентрируются сернистые соединения. Выбор способа обработки газов регенерации зависит от состава сернистых соединений и их концентрации. Как правило, сернистые соединения извлекаются из газов регенерации жидкими поглотителями и затем направляются на установки Клауса для переработки.

Необходимость дополнительной обработки газов регенерации является существенным недостатком адсорбционного метода сероочистки. Указанный фактор регулирует экономику процесса в целом. Поэтому адсорбционные методы сероочистки для установок большой производительности не применяют в тех случаях, когда количество газов регенерации превышает 20 % от объема очищаемого газа. Эта область для давлений на стадии адсорбции 4 МПа и выше при внешней теплоизоляции адсорберов ограничена концентрациями сульфида водорода и меркаптанов в природном газе $1,5\text{—}2,0\text{ г/м}^3$.

Важной составляющей технико-экономических показателей адсорбционного процесса является срок службы адсорбента. Основным фактором, вызывающим дезактивацию адсорбента в процессах сероочистки природного газа, является отложение углеродистых соединений (“кокса”) на

поверхности адсорбента. Образование “кокса” является результатом крекинга тяжелых углеводородов, меркаптанов и других соединений на стадии регенерации при повышенных температурах, причем цеолитовые адсорбенты катализируют этот процесс. Скорость закоксовывания адсорбента возрастает с увеличением температуры и давления.

Таким образом, главный резерв в развитии адсорбционных методов сероочистки с точки зрения снижения капитальных и эксплуатационных затрат и расширения области применения заключается в усовершенствовании технологии регенерации адсорбента с целью сокращения количества газов регенерации и продления срока службы адсорбентов. Это достигается личными способами: применением внутренней теплоизоляции адсорберов, осуществлением регенерации в замкнутом цикле, использованием ступенчатого подъема температуры на стадии регенерации, периодическим выжигом “кокса” путем продувки слоя кислородсодержащим газом и др.

Необходимым условием повышения эффективности адсорбционных процессов сероочистки, кроме того, является использование гибких схем автоматического регулирования, позволяющих минимизировать количество циклов “адсорбции - регенерации” и уменьшить затраты во всех операциях.

2.2.1. Очистка природного газа абсорбентами на основе этаноламина

Сырье крупных месторождений нефти и газа, характеризуются высоким содержанием кислых компонентов (H_2S и CO_2) и сероорганических соединений. Применение в данном случае традиционных процессов очистки сопряжено с большими удельными капитальными и эксплуатационными затратами. Это поставило проблему разработки и промышленного освоения новых, экономичных и безотходных технологий, обеспечивающих полное и квалифицированное использование всех компонентов перерабатываемого сырья с учетом возрастающих требований по экологической безопасности и энергоресурсосбережению.

Основным направлением интенсификации процессов очистки природного газа от H_2S и CO_2 и сероорганических соединений является применение водно-неводных абсорбентов на основе диэтанолamina и метилдиэтанолamina. Это позволяет в зависимости от конкретных условий решать различные задачи: селективное извлечение сероводорода из смеси с диоксидом углерода, комплексная очистка газа от кислых компонентов и сероорганических соединений и др.

В результате был разработан ряд новых эффективных и экономических процессов:

- процесс сероочистки газа высококонцентрированными растворами диэтанолamina (40 % мас.);
- процесс селективной очистки газа от сероводорода с использованием растворов МДЭА;
- процесс очистки газа с применением водных растворов смеси МДЭА и ДЭА;
- процесс одновременной очистки газа от кислых компонентов и сероорганических соединений абсорбентом физико-химического действия.

2.2.2. Очистка газа высококонцентрированными растворами диэтанолamina

Повышение концентрации амина позволяет снизить количество циркулирующего раствора при сохранении нагрузки по сырому газу, и, следовательно, сократить затраты теплоты на регенерацию насыщенных растворов, а также потребление электроэнергии на перекачку раствора амина.

Испытания проводили на одной установке III очереди ОГПЗ. Установка состоит из двух идентичных параллельно работающих ниток, каждая из которых включает один абсорбер с диаметром $N_n = 3,8$ м и один десорбер переменного сечения $N_n = 2,7/3,7$ м (верх/низ) с соответствующим теплообменным и холодильным оборудованием.

Абсорбер и десорбер оснащены ситчатыми тарелками провального типа. В абсорбере установлено 25 тарелок, в десорбере - 33 тарелки (в отпарной - нижней части - 22 тарелки, в верхней - кондиционно-охлаждающей - 10 тарелок). Питание абсорбера - двухпоточное с одинаковой степенью регенерации раствора на 15 и 25 тарелки с соотношением потоков - 40/60 % от общего количества циркулирующего раствора.

Испытания проводились при соблюдении основных норм, заложенных в технологическом регламенте на эксплуатацию установок сероочистки газа. Основные результаты испытаний приведены в табл. 4.

Из полученных данных следует, что повышение концентрации ДЭА с проектного значения 25 % мас. до 40 % мас. позволило примерно в 1,5 раза сократить кратность циркуляции абсорбента при одновременном сокращении расхода пара на регенерацию более 10 %. Кроме того, это дает возможность увеличить долю более крепкого по H₂S и CO₂ газа КГКМ в смеси с газом ОГКМ с 70 до 110 тыс. м³/ч при сохранении общей загрузке абсорбера сырым газом на уровне 300 тыс. м³/ч.

Таблица. 4.

Основные результаты испытаний ЖЭА различной концентрации при очистке газа

Объем сырого газа, тыс. м ³ /ч		Содержание кислых компонентов в исходном газе, % об.		Количество раствора, м ³ /ч	Плотность орошения, л/м ³	Концентрация ДЭА в растворе, % мас.	Температура насыщения раствора, °С	Степень насыщения амином на кислыми газами, моль/моль			Расход пара на регенерацию, т/ч
Всего	В том числе газ, КГКМ	H ₂ S	CO ₂					H ₂ S	CO ₂	Сумма	
293	—	1,82	0,47	300	1,02	25,0	57	0,34	0,11	0,45	25,1
302	—	1,84	0,46	238	0,79	37,5	59	0,30	0,07	0,37	23,0
300	—	1,99	0,41	200	0,67	40,0	61	0,34	0,09	0,43	21,7
302	70	2,18	1,69	352	1,17	30,0	66	0,30	0,25	0,55	38,2
300	75	2,18	1,70	300	1,00	38,0	66	0,28	0,22	0,50	36,3
290	80	2,27	1,93	320	1,10	32,2	69	0,27	0,22	0,49	38,7
303	100	2,36	2,19	300	0,99	40,0	72	0,28	0,27	0,55	40,6
309	110	2,38	2,26	310	1,00	40,0	72	0,28	0,27	0,55	41,9

Примечания: 1. Содержание H₂S в очищенном газе – менее 20 мг/м³; CO₂ < 0,02 % об. 2. Содержание H₂S в регенерированном растворе – 0,6√0,8 г/л; CO₂ – 2√3 г/л. 3. Температура регенерированного раствора, подаваемого на верх (25 тарелка) и в середине (15 тарелка) абсорбера равнялась соответственно 40 и 60 °С.

2.2.3. Селективная очистка газа от сероводорода растворами метилэтаноламина

Одним из путей интенсификации процесса очистки газа, когда содержание CO_2 в очищенном газе не регламентируется, является проведение селективной абсорбции H_2S с использованием третичных аминов. Из опробированных в промышленном масштабе третичных аминов наилучшие характеристики имеет метилдиэтаноламин.

МДЭА относится к тому же классу абсорбентов, что и ДЭА, и имеет близкие к ДЭА физико-химические характеристики. Токсикологические свойства МДЭА такие же, как и у ДЭА. Из литературных данных и экспериментально было установлено, что коррозионная агрессивность растворов МДЭА такая же или меньше, чем растворов ДЭА. Пенообразующие характеристики МДЭА идентичны ДЭА.

МДЭА имеет ряд важных преимуществ по сравнению с ДЭА. Он обладает меньшей реакционной способностью по отношению к CO_2 и меньшей теплотой реакции с H_2S и CO_2 , что позволяет за счет неполного извлечения CO_2 повысить мощность установок сероочистки газа и/или снизить затраты тепла на регенерацию абсорбента. Кроме того, селективная очистка дает возможность увеличить содержание H_2S в кислых газах, что облегчает последующую переработку их с получением серы.

До последнего времени в мировой практике МДЭА - процесс использовался исключительно для очистки малосернистых газов. Сырьем установки служил газ КГКМ и смешанный газ ОГКМ+КГКМ. Предварительно проводился контрольный пробег установки на ДЭА.

Селективность характеризовали величиной $\gamma = (\epsilon_{\text{вых}}/\epsilon_{\text{вх}}) \times 100$, % - доля непоглощенного диоксида углерода (проскок CO_2 в очищенном газе) при практически полном извлечении H_2S из газа.

Показатели работы установки сероочистки приведены в табл. 4.40. Установлено, что при использовании ДЭА для получения кондиционного по

H₂S очищенного газа нагрузка абсорбера по сырьевому газу КГКМ составляет не более 160-165 тыс. м³/ч или 50 % от номинальной производительности.

В случае использования МДЭА расход газа КГКМ на абсорбер достигал 250 тыс. м³/ч (80 % номинальной производительности). Сохранение проектной номинальной производительности было достигнуто при селективной очистке МДЭА смешанного газа ОГКМ и КГКМ. При этом доля газа КГКМ в смешанном потоке была примерно на 25 % больше, чем для ДЭА. Содержание СО₂ в очищенном газе было на уровне 20 % от исходного при очистке от H₂S не более 20 мг/м³. Вследствие этого увеличилось содержание H₂S в кислых газах регенерации абсорбента на 5-10 % по сравнению с ДЭА - очисткой, что привело к повышению степени конверсии H₂S в серу на установках Клауса.

В результате промышленных испытаний получены данные о влиянии удельного орошения, концентрации МДЭА в растворе, степени насыщения амина кислыми газами и температуры абсорбции на селективность процесса очистки газа.

Таблица. 4.1.

Результаты промышленных испытаний процесса очистки природного газа растворами ДЭА и МДЭА.

Расход очищаемого газа, м ³ /ч	Объем циркулирующего абсорбента, м ³ /ч	Концентрация амина в растворе, % мас.	Содержание кислых компонентов в газе, % мол.			Селективность очистки, %	Степень насыщения амина, кислыми газами моль/моль			Состав кислых газов регенерации, % мол.		Расход пара на регенерацию, кг/м ³ кислотного газа
			До очистки		После очистки		H ₂ S	CO ₂	Общая	H ₂ S	CO ₂	
			H ₂ S	CO ₂	CO ₂							
Диэтаноламин												
150	460	28	3,9	5,1	0,02	0,4	0,22	0,30	0,52	40,2	51,8	3,2
160	460	28	3,8	5,0	0,03	0,6	0,23	0,31	0,54	39,6	51,8	3,3
270	460	28	2,0	1,3	0,03	2,3	0,30	0,22	0,52	55,7	36,0	3,7
370	460	26	2,1	1,6	0,03	1,3	0,31	0,24	0,55	53,2	39,4	3,5
360	460	30	2,3	2,0	0,03	1,5	0,28	0,26	0,54	49,5	42,3	3,4
Метилдиэтанололамин												
220	440	36,4	4,0	5,2	1,08	20,8	0,27	0,33	0,60	45,2	47,0	2,5
240	440	40,4	4,0	5,1	1,05	20,6	0,26	0,3	0,56	45,7	45,8	2,4
260	460	41,8	3,7	4,2	0,88	20,9	0,26	0,28	0,54	47,3	45,2	2,3
360	460	31,0	2,1	1,6	0,33	20,6	0,30	0,20	0,50	57,8	34,8	3,2
360	460	32,0	2,3	1,9	0,40	21,0	0,30	0,22	0,52	55,3	37,3	3,1
375	460	36,0	2,2	3,0	0,41	20,5	0,27	0,21	0,48	53,4	41,9	3,0
370	460	40,0	2,4	2,3	0,47	20,4	0,26	0,21	0,47	56,7	43,3	2,9

Примечание. Содержание H₂S в очищенном газе – менее 20 мг/м³.

Показано, что селективность снижается с увеличением удельного орошения и возрастает при уменьшении концентрации МДЭА в растворе и при увеличении насыщения амина кислыми газами. Наибольшее влияние на селективность МДЭА оказывает температура регенерированного раствора, подаваемого в абсорбер. Повышение температуры регенерированного амина на 10-15 °С приводит к снижению в 1,3-1,5 раза селективности МДЭА.

Возможно увеличить селективность МДЭА за счет ввода в раствор различных органических добавок. В качестве таких добавок рекомендованы, например, моно- или диэтиленгликоль. Экспериментально было установлено, что использование таких абсорбентов позволяет в 1,2-1,4 раза снизить скорость поглощения CO_2 по сравнению с водным раствором МДЭА, в результате чего в промышленных условиях содержание CO_2 в очищенном газе (проскок CO_2) может быть увеличено до 30 % от исходной величины.

2.3. Очистка газа смешанным абсорбентом МДЭА+ДЭА

В тех случаях, когда требуется одновременное извлечение H_2S и CO_2 (где селективность МДЭА по технологическим причинам не целесообразна) применяют модифицированный МДЭА, активированный различными добавками. В качестве добавки было предложено использовать диэтаноламин. В результате был разработан поглотитель неселективного действия, состоящий из смеси МДЭА+ДЭА с общей концентрацией амина до 50 % мас. Добавкой ДЭА к раствору МДЭА в различных соотношениях можно регулировать степень извлечения CO_2 при практически полном удалении H_2S .

Таблица. 4.2.

Основные результаты опытно-промышленных испытаний смешанного абсорбента (МДЭА+ДЭА) на установки сероочистке газа I очереди

Количество исходного газа, тыс. м ³ /ч			Содержание H ₂ S и CO ₂ в исходном газе, % об.		Общее количество раствора, м ³ /ч	Удельное орошение, л/м ³	Общая концентрация амина, % мас.	Для ДЭА в смеси, %	Содержание H ₂ S и CO ₂ в очищенном газе		Расход пара, т/ч
ОГКМ	КГКМ	Всего	H ₂ S	CO ₂					H ₂ S мг/м ³	CO ₂ % об	
254	–	254	1,72	0,58	272	1,07	25	100	6	0,01	21,5
281	–	281	1,59	0,49	290	1,03	25	25	12	0,03	21,4
276	–	276	1,63	0,48	275	1,00	26	30	10	0,02	20,8
219	20	239	1,88	0,88	285	1,19	28	35	13	0,02	23,0
158	70	228	2,33	2,00	295	1,28	34	40	12	0,03	31,7
–	140	140	3,72	5,26	320	2,29	35	50	14	0,03	37,2
237	–	237	1,78	0,55	170	0,72	30	40	15	0,02	16,4
253	–	253	1,67	0,52	126	0,50	50	50	11	0,03	14,7

Примечание. Соотношение потоков регенерированного раствора, подаваемого в абсорбер на 25 и 11 тарелки – 25/75 %; температура соответственно 45 и 50 °С.

В отличие от III очереди абсорбер оснащен 25-клапанными тарелками, а регенерированный раствор подается в абсорбер двумя потоками (на 25 и 11 тарелки) в соотношении 25/75 %. Главной целью испытаний было установить минимальную долю ДЭА в смешанном абсорбенте в реальных условиях для получения требуемого качества очищенного газа по CO₂ - не более 0,03 % об. при тонкой очистке газа от H₂S - менее 20 мг/м³ в зависимости от различных технологических параметров процесса очистки газа. Основные результаты экспериментов приведены в табл. 4.2.

В результате испытаний установлено, что технология процесса очистки газа смешанным абсорбентом не отличается, от проектного ДЭА - процесса. Переход на смешанный абсорбент не требует изменения технологической схемы и режима очистки газа.

Полученные данные позволяют в зависимости от конкретной задачи определить необходимое соотношение МДЭА/ДЭА в поглотительном растворе. Так, если наряду с H₂S требуется полное извлечение CO₂, то мольное соотношение МДЭА/ДЭА должно быть примерно в два раза ниже, чем мольное соотношение H[^]/CO₂ в исходном газе.

В настоящее время смешанный абсорбент (МДЭА+ДЭА) применяется на всех установках сероочистки газа ГПЗ. Оптимальное содержание ДЭА в смеси составляет около 30 % при общей концентрации аминов 40% мас. Повышение общей концентрации аминов в растворе до 50% позволяет сократить кратность циркуляции абсорбента без ухудшения качества очистки и этим улучшить экономические показатели процесса.

Применение смешанного абсорбента (МДЭА+ДЭА) взамен ДЭА позволяет повысить эффективность процесса сероочистки газа за счет сокращения эксплуатационных затрат.

2.3.2. Растворимость сероводорода и диоксида углерода в моно и диалкиловых эфирах полиэтиленгликолей

Константа Генри сероводорода и диоксида углерода в простых моно- и диалкиловых эфирах полиэтиленгликолей в интервале температур контакта от -20 до 20 °С рассчитывают по уравнению:

$$\ln K_H = A - B/T,$$

где A , B – константы для сероводорода и диоксида углерода

Равновесная растворимость сероводорода и диоксида углерода при температуре контакта 20°С и парциальном давлении H_2S и CO_2 , равном 0,1013 МПа приведены в табл. 4.4.

Одной из важных характеристик абсорбента для очистки природного газа от сероводорода и углекислоты является его селективность, характеризующаяся отношением растворимости H_2S и CO_2 при идентичных условиях (температура контакта, парциальное давление абсорбата).

На рис. 4 представлены зависимости растворимости сероводорода и двуокиси углерода для некоторых из исследованных эфиров полиэтиленгликолей при температуре контакта $t = 293$ К.

Таблица 4.3.

Абсорбент	А		В	
	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2
ДЭГ	8,035	9,3651	2136,3	1944,06
ММЭТЭГ	8,2372	6,4819	2538	1451,9
ДМЭДЭГ	7,8357	7,8964	2393,5	1825,6
ДМЭТетраЭГ	8,0076	8,0871	2605,5	2050,98
МЭЭТЭГ	8,8466	7,8267	2712,9	1840,7
ММЭТЭГ	9,1424	8,7673	2864,9	2152,2
ДЭЭТЭГ	8,7199	6,2592	2744,6	1514,3

Таблица 4.4.

Растворимость H_2S и CO_2 в простых алкиловых эфирах этиленгликолей при температуре 20 °С

Абсорбент	Константа Генри K_H , МПа/мол. доли		Растворимость, м ³ /м ³	
	H_2S	CO_2	H_2S	CO_2
ДЭГ	2,1536	15,388	11,16	1,56
ММЭТЭГ	0,6657	4,517	24,53	3,24
ДМЭДЭГ	0,71	5,179	25,58	3,16
ДМЭТetraЭГ	0,4323	2,813	30,57	3,86
МЭЭТЭГ	0,6614	4,633	22,45	2,85
ММЭТetraЭГ	0,5109	3,91	26,67	2,97
ДЭЭТЭГ	0,4931	2,855	25,78	3,79
МК	0,9088	5,686	23,19	3,45
ЭК	0,806	5,266	21,51	3,04
$CH_3(C_2H_4O)_7iC_3H_7O$	0,2312	1,925	38,6	3,05

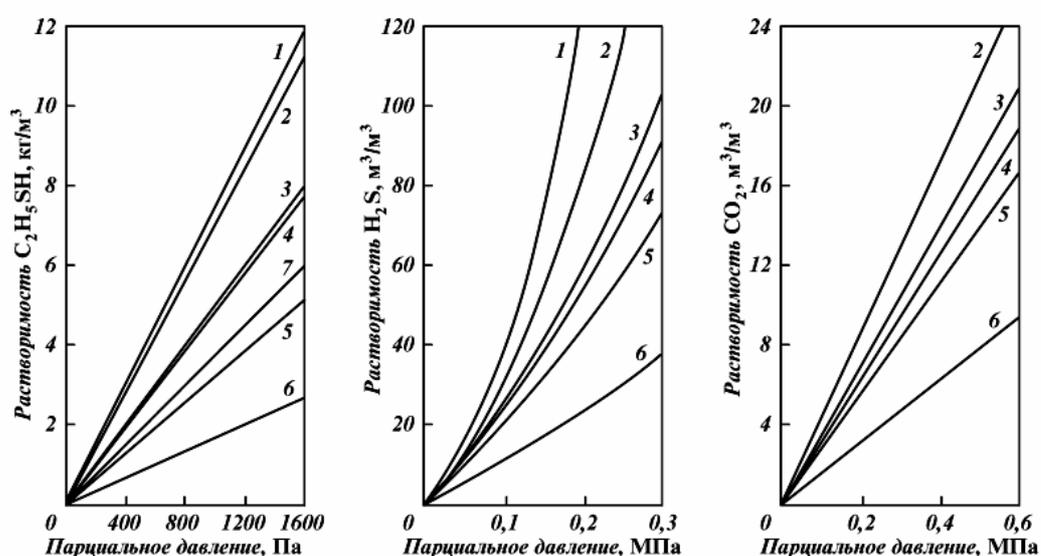


Рис. 4. Графики растворимости C_2H_5SH и H_2S и CO_2 в алкиловых эфирах этиленгликолей при $t=293K$.
1 – ТБФ; 2 – ДМЭТetraЭГ; 3 – лапрол; 4 – ММЭТЭГ; 5 – ЭТ-1; 6 – ДЭГ; 7 – ПК

Таблица 4.5.

Коэффициенты селективности алкиловых эфиров этиленгликолей

Абсорбент	Температура, °С				
	20	10	0	-10	-20
ДЭГ	7,182	7,93	7,1	8,159	–
ММЭТЭГ	6,785	8,722	8,831	10,511	12,848
ДМЭДЭГ	7,295	8,228	8,128	9,38	10,015
ДМЭТetraЭГ	6,508	8,622	8,356	9,036	9,302
МЭЭТЭГ	7,007	8,1	8,906	9,252	11,782
ММЭТЭГ	7,652	9,086	8,928	10,284	11,64
ДЭЭТЭГ	5,789	6,788	7,074	9,404	–
МК	6,25	–	–	–	–
ЭК	6,533	–	–	–	–
$H_3(C_2H_4O)_7iC_3H_7O$	8,327	–	–	–	–

Коэффициент селективности (табл. 4.5.) может быть определен как отношение констант Генри диоксида углерода и сероводорода:

$$c = K_{\text{HCO}_2} / K_{\text{H}_2\text{S}}$$

2.3.1. Растворимость углеводородов в простых алкиловых эфирах этиленгликолей.

Высокая растворимость углеводородов в физических абсорбентах (табл. 4.6) является одним из существенных факторов, затрудняющих использование физических абсорбентов для очистки от H₂S и CO₂ “жирного” углеводородного газа.

Таблица 4.6.

Растворимость газов в эфирах ПЭГ (в нормальных объемах газа на объем растворителя).

Диэфиры с простыми концевыми группами	Средняя молекуляр- ная масса	Растворимость			
		H ₂ S	CO ₂	C ₃ H ₈	CH ₄
ДЭ150 (ДЭЭТЭГ)	206	24	2,7	–	–
ДЭ280 (ДЭЭПЭГ)	336	25/14,5*	2,9	4,2	–
ДЭ400 (ДЭЭПЭГ)	456	25	2,6	4,2	0,2–0,25
ДП400 (дипропиловый эфир ПЭГ)	478	22	2,8	3,8	0,2–0,25
МП500 (метилпропило- вый эфир ПЭГ)	514	23/14*	2,8	4,3	0,2–0,25
* Данные для 40 °С.					

Константы Генри углеводородов в диэтиленгликоле, моно- метиловом и моноэтиловом эфирах триэтиленгликоля приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.7.

Значение констант Генри углеводородов, МПа/мольные доли

Абсорбент	Абсорбат	Температура, °С			
		20	10	0	-10
ДЭГ	CH ₄	139,81	131,67	120,34	108,9
	C ₂ H ₆	27,95	25,54	21,55	18,92
	C ₃ H ₈	10,26	8,58	6,55	5,25
	i C ₄ H ₁₀	5,156	4,072	3,255	2,495
	n C ₄ H ₁₀	3,897	3,288	2,411	1,878
ММЭТЭГ	CH ₄	66,04	55,72	49,92	45,62
	C ₂ H ₆	11,03	9,21	7,24	6,69
	C ₃ H ₈	3,49	2,27	1,7	1,11
	i C ₄ H ₁₀	1,31	1,116	0,458	0,375
	n C ₄ H ₁₀	0,867	0,581	0,336	0,283
МЭЭТЭГ	CH ₄	38,87	36,24	34,13	30,88
	C ₂ H ₆	8,86	7,92	6,92	6,22
	C ₃ H ₈	3,46	3,01	2,34	2,01
	i C ₄ H ₁₀	1,817	1,454	1,088	0,884
	n C ₄ H ₁₀	1,184	0,935	0,682	0,534

Зависимость константы Генри от температуры контакта и температуры кипения углеводорода имеет вид:

$$\ln K_{Hi} = a_0 + a_1 T_{bi} + a_2 (1 - T_b / T) + a_3 (1 - T_{bi} / T)^2,$$

Таблица 4.8.

Абсорбент	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	Коэффициент множественной корреляции
ДЭГ	0,55567	0,00104	7,56541	-1,07552	0,999
ММЭТЭГ	-2,42914	0,00534	11,68114	-3,24165	0,999
МЭЭТЭГ	0,08284	-0,00133	7,34642	-2,20393	0,99

На рис. 4.1 видно, что экспериментальные значения растворимости углеводородов в исследованных абсорбентах позволяют использовать для расчёта растворимости C₁-C₄ в широком диапазоне температур контакта.

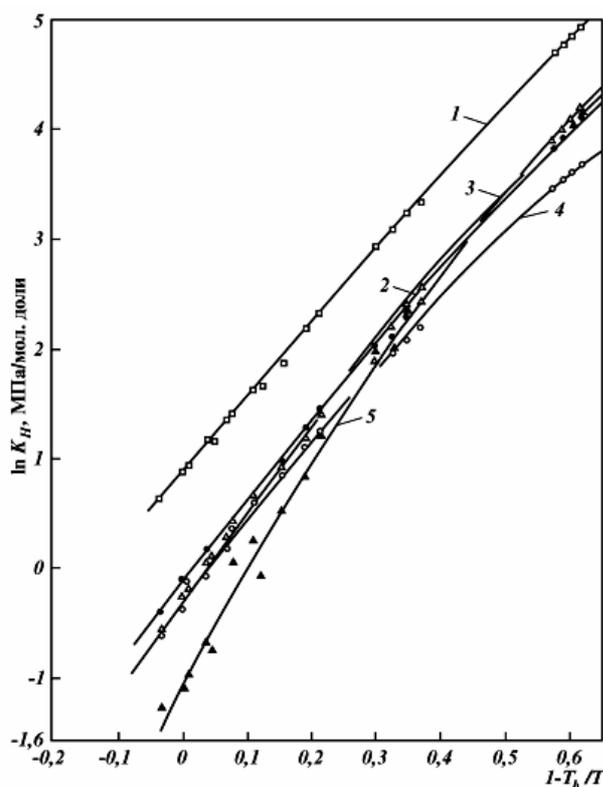


Рис. 4.1. Зависимость $\ln K_H$ углеводородов от $(1 - T_0/T)$ для различных абсорбентов. 1 – ДЭГ; 2 – ЭТ-1; 3 – Лапрол 201-2-100; 4 – МЭЭТЭГ; 5 – ММЭТЭГ

2.4. Новые технологии переработки природного и попутного газа

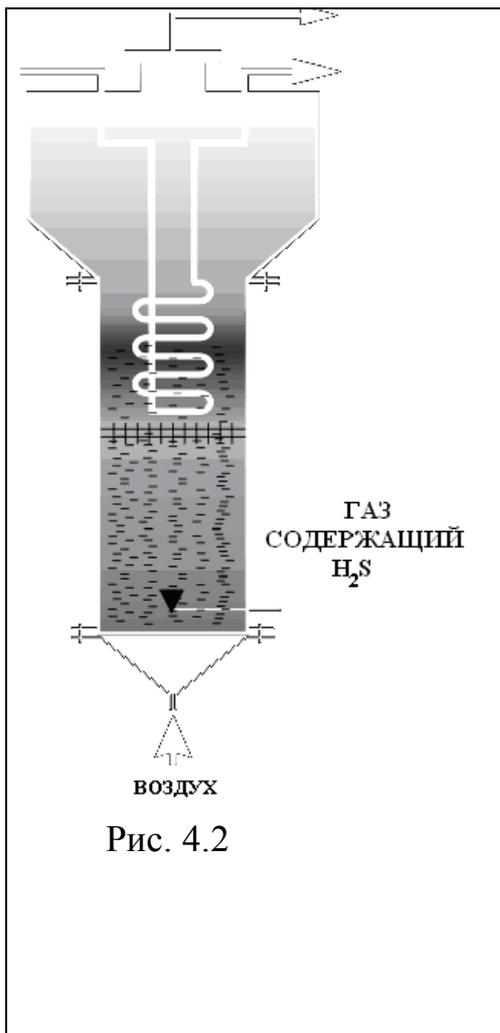
Новые технологии "Мастер Ойл" очистки природного газа

Технологическое оборудование прямого каталитического окисления сероводорода. В настоящее время все большую долю сырья в нефтехимической промышленности занимают природный и попутный нефтяной газ. В связи с этим разработка схем подготовки и переработки газа приобретает все большее значение и является важной и актуальной задачей развития всей отрасли. Решение данной задачи позволит приблизиться к качественно новому решению одной из актуальных проблем в нефтегазовом комплексе — утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ).

Стандартный двухступенчатый процесс Клауса, несмотря на все усовершенствования, не обеспечивает необходимую, согласно современным требованиям, глубину конверсии сероводорода в серу (98-99 %).

Одними из наиболее эффективных процессов доочистки для условий нефтепереработки являются процессы, основанные на прямом каталитическом окислении сероводорода в серу на твердых катализаторах.

Компания "Мастер Ойл" производит технологическое оборудование прямого каталитического окисления сероводорода в элементарную серу для очистки газов, образующихся при добыче высокосернистых нефтей.



Технологии каталитической очистки газов от сероводорода (рис. 4.2)

$$\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 - \text{Sn} + \text{H}_2\text{O} + \text{Q}$$

Очистка высококонцентрированных газов (CH₂S до 80 %).

Очистка низкоконцентрированных газов (CH₂S до 10%).

Очистка высококонцентрированных газов (CH₂S до 80 %). Реактор с псевдоожиженным слоем катализатора.

Блочные катализаторы сотовой структуры.

Очистка низкоконцентрированных газов (CH₂S до 10%)

Главным критерием при выборе того или иного варианта является требование по остаточному содержанию сероводорода.

Основными объектами переработки газа в странах СНГ являются газоперерабатывающие заводы (ГПЗ). Применяемая сегодня в промышленных масштабах схема была разработана в 1950-ые гг. и основывается на технологиях переработки газа методами низкотемпературной конденсации, ректификации и абсорбции с

минимальным ассортиментом выпускаемой продукции: сухой газ, стабильный бензин и широкая фракция легких углеводородов.

Выбор технологии обработки газа определяется, в первую очередь, подготовкой к транспорту и, в дальнейшем, — требуемой глубиной извлечения целевых компонентов и обуславливает проведение в каждом конкретном случае всесторонних технико-экономических проработок. При этом учитываются такие параметры месторождения, как запасы сырья, температура, давление, объемы добычи и др.

В связи с этим одним из основных направлений работы для научно-технического развития являются научно-технические разработки в части совершенствования технологических процессов, оборудования и внутренних устройств. Примерами совершенствования технологических процессов могут служить наиболее распространенные технологии подготовки газа: методами низкотемпературной сепарации и абсорбции жидкими поглотителями — гликолями.

На основе анализа технологического процесса и оборудования абсорбционной осушки газа предложен усовершенствованный процесс осушки газа гликолями на регулярных насадках (в котором интенсификация массообмена осуществляется вращательными и колебательными движениями фаз в структурированной насадке). Использование структурированной насадки в агрегатах абсорбционной осушки газа вместо прямоточно-центробежных элементов (имеющих значительный перепад давления, нарушающий фазовое равновесие) позволяет увеличить производительность технологического оборудования в 1,3–1,5 раза, снизить потери гликоля до 2–3 мг/м (вместо 15–20 мг/м у абсорберов с прямоточно-центробежными элементами).

Для низконапорных газов, в том числе нефтяных, разработаны технология и оборудование одновременного сжатия и осушки газа в струйных аппаратах, в которых активным потоком является абсорбент — раствор гликоля. Сжатие газа может осуществляться в нескольких ступенях.

Основные направления использования:

- компримирование и промывка газа жидкостью;
- компримирование и осушка газа от влаги;
- компримирование и очистка от H_2S , CO_2 ;
- компримирование и отбензинивание (абсорбционная осушка).

Здесь важно отметить, что не существует универсальных (типовых) технических и технологических решений по подготовке и переработке газа: каждый завод — это свои оптимальные решения в соответствии с компонентным составом, давлением, температурой и влагонасыщенностью сырьевого газа, номенклатурой продукции и финансовыми возможностями заказчика.

Приоритетное направление по реализации передовых технических и технологических решений подготовки и переработки газа, является основной задачей специалистов по успешной реализации проектов освоения месторождений нефти и газа.

Новые технологии BASF очистки природного газа

Так называемая «технология улавливания кислых газов под давлением» (или NiPACT) была совместно создана специалистами JGC и BASF. Испытания разработки начались в августе 2010 года на одном из крупнейших японских газоперерабатывающих предприятий Кошиджихара (г. Нагаока), принадлежащем компании INPEX.

Добываемый из скважин природный газ, получающий всё большее распространение в качестве источника энергии, часто содержит в своём составе углекислый газ. Большая часть углекислого газа извлекается у месторождения; достигается это за счёт использования абсорбента на основе аминов, выпускаемого концерном BASF. Данный продукт временно абсорбирует диоксид углерода из подаваемого под давлением потока природного газа. Затем абсорбент подвергается процессу регенерации при низком (рис. 4.3) давлении, и направляется обратно в технологический цикл переработки природного газа; однако такая регенерация требует

энергозатрат. Углекислый газ, вырабатываемый в рамках процесса регенерации, как правило, выбрасывается в атмосферу.



Рис. 4.3

Другая альтернатива заключается в том, чтобы закачивать углекислый газ (после его выделения из природного газа) на хранение в подземные пустоты, сообщает пресс-служба компании. Для этого требуется сжать углекислый газ до достижения ещё более высокого давления. До недавнего времени данная операция требовала больших энергозатрат, а новая технология позволяет их существенно сократить. Новый процесс предполагает использование продукта, на который не влияет повышение давления и температуры, и который остаётся неизменным в процессе улавливания углекислого газа. Таким образом, эта разработка может применяться при более высоком давлении, что, в свою очередь, ведёт к снижению затрат на компрессию CO_2 для закачки под землю. Более того, новый абсорбент, который по своим качествам превосходит все существующие абсорбенты углекислого газа, позволяет снизить энергозатраты на процесс регенерации.

Для рентабельного освоения месторождений требуются нетрадиционные технологические решения, внедрение блочно-комплектного

оборудования (рис.4.4—4.5), оборудования по очистке и переработке природного и попутного газов и др.

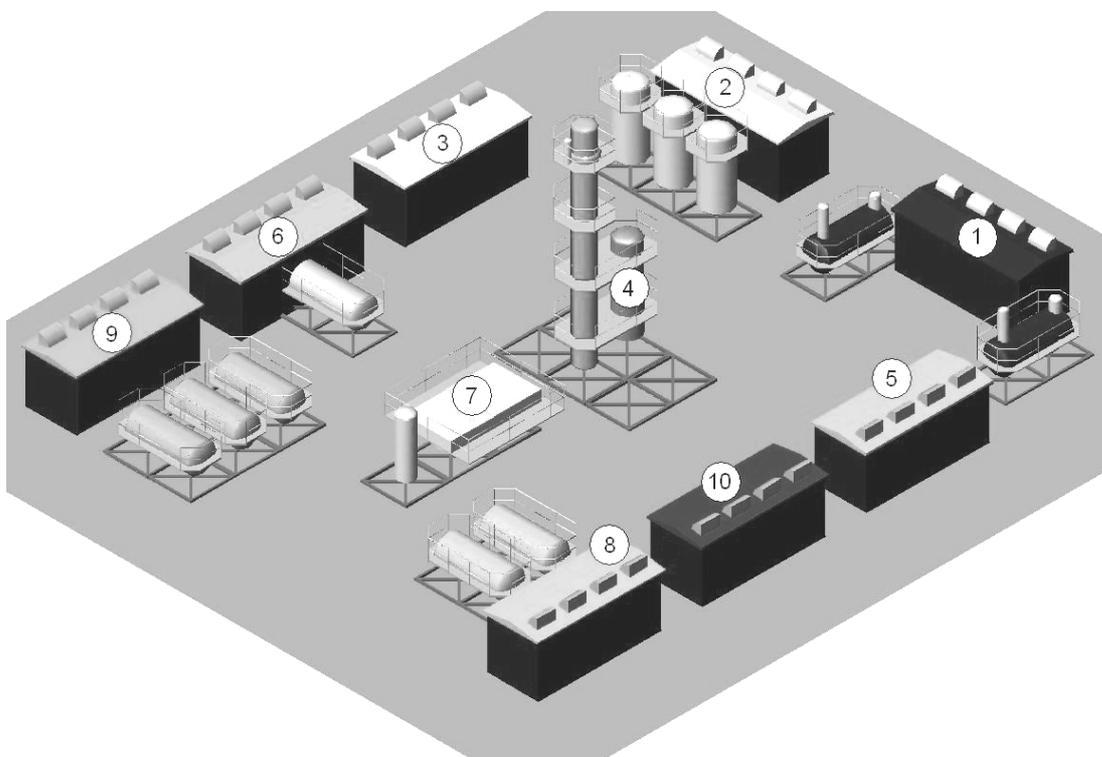


Рис. 4.4. Блок-схема промышленной установки очистки газа от сернистых соединений

1. Блок первичной очистки газа от сернистых соединений. Содержание H_2S на выходе $\leq 0,02 \text{ г/нм}^3$

Насосы и управляющая арматура размещена в боксе. Рабочая емкость с совмещенным сепаратором типа СЦВ-Г и узлом смешения, выполнена отдельным блоком и размещена на опорной раме. Емкость регенерации щелочи выполнена на опорной раме. Побочным продуктом процесса являются нейтральные неорганические нерастворимые соединения, которые могут использоваться в качестве компонентов при производстве строительных материалов. Замена регенеранта в зависимости от исходного содержания кислых компонентов 1-3 р/год. "Кислые" стоки отсутствуют.

2. Блок тонкой очистки газа от сернистых соединений. Содержание H_2S и меркаптанов на выходе - 0 г/нм^3

Управляющая арматура размещена в боксе. Адсорберы поглощения остаточного сероводорода и меркаптанов выполнены на опорной раме. Выгрузка/загрузка адсорбента осуществляется с помощью ручной или электрической тали. Побочным продуктом процесса являются нейтральные неорганические нерастворимые соединения, которые могут использоваться в качестве компонентов при производстве строительных материалов. Замена адсорбента 1 р/год (в 2-х адсорберах).

3. Газовая компрессорная
4. Реакторный блок
5. Воздушная компрессорная
6. Узел регенерации и приготовления катализатора
7. Узел охлаждения и сепарации продуктов синтеза
8. Узел подготовки оборотной воды
9. Продуктовая насосная
10. Операторная

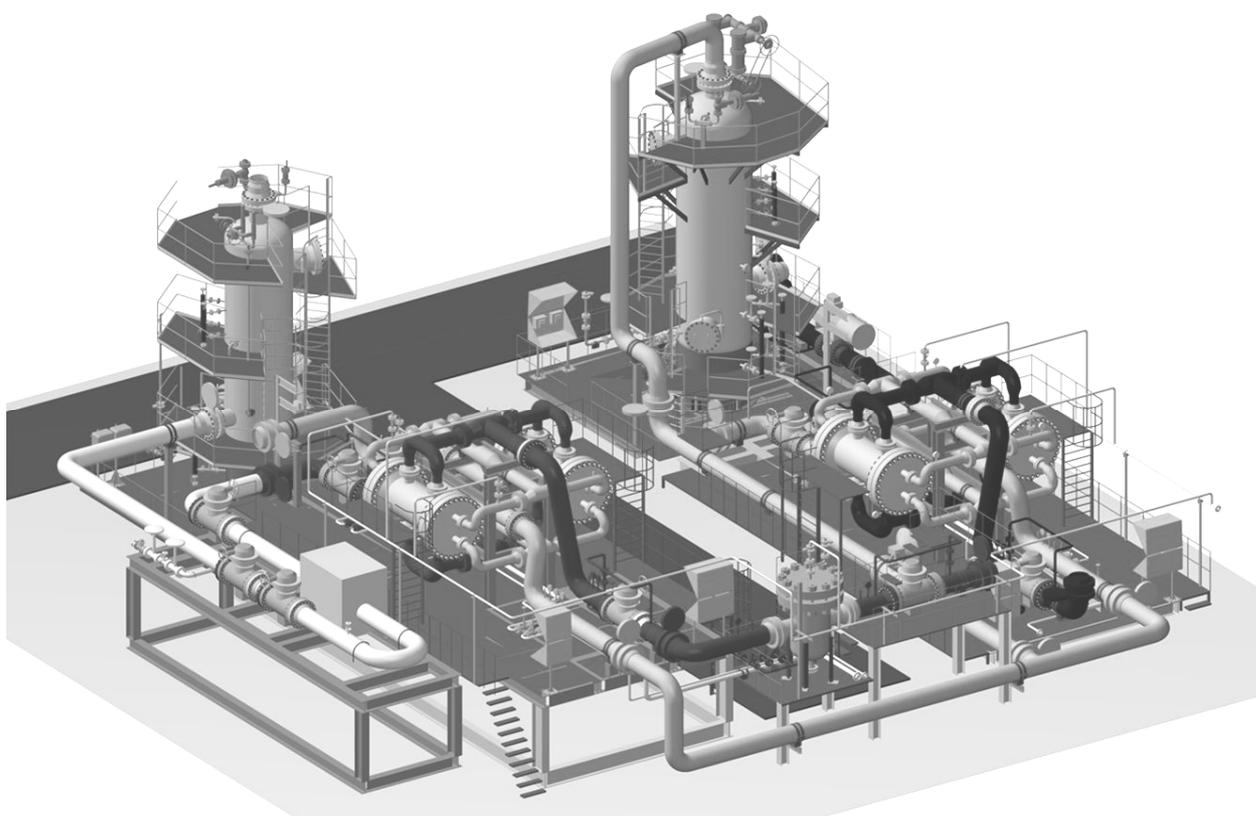


Рис. 4.5. Блок тонкой очистки газа от сернистых соединений

ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ

- 1. Предложена адсорбционная очистка природного газа от сернистых соединений цеолитами;*
- 2. Изучены виды цеолитов;*
- 3. Изучены технико-экономические показатели цеолитного способа очистки природного газа;*
- 4. Изучена активность обменных форм цеолитов А-БС и Х-БС при очистке природного газа от примесей H_2S и CO_2 .*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении данной диссертационной работы выявлены и изучены:

- проанализированы сравнительные характеристики осушителей;
- изучены физико-химические свойства этаноламинов и их водных растворов;
- исследован механизм поглощения H_2S и CO_2 и сернистых компонентов;
- изучены технологические схемы процесса очистки газа водными растворами аминов;
- предложена адсорбционная очистка природного газа от сернистых соединений цеолитами;
- интенсификация процесса очистки природного газа от H_2S и CO_2 и сераорганических соединений;
- применение водно-неводных абсорбентов на основе диэтаноламина и метилдиэтаноламина.

Рассмотрены новые технологии переработки природного и попутного газа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Переработка природного газа и конденсата: Справочник: В 2ч. – М: ООО «Недрабизнесцентр», 2002. – 517 с.
2. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей: Учебное пособие М.: ООО «Издательство КолосС», 2004. - 460 с.
3. Бусыгина Н.В., Бусыгин Н.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. Оренбург: ИПК «Газпромпечатъ», 2002. – 432 с.
4. Ахметов С.А. и др. Технология и оборудование процессов переработки нефти газа: Учебное пособие / С.А. Ахметов, Т.П. Сериков, И.Р. Кузеев, М.И. Баязитов; Под ред. С.А. Ахметова. – СПб.: Недра, 2006. – 868 с.
5. Рябова Т.С., Чемодуров П.А. Очистка природного газа от сероводорода. М.:ВНМИГазпром,1997.
6. Мурин В.И., Кисленко Н.Н. и др. (ред.) Технология переработки природного газа и конденсата. 2004. – 386с.
7. Кузнецов А.А., Судаков Е.Н. Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов. 2000. – 311с.
8. Тараканов Г.В. Основы технологии переработки природного газа и конденсата. 2010. – 192с.
9. Кемпбел Д.М. « Очистка и переработка природных газов», М., «Недра», 1999 г.
10. Страус В. « Промышленная очистка газов», М., «Химия», 2001г.
11. Кельцев Н.В. Переработка природного газа., М., Стандартином, 2010г.
12. Бекиров Т.М. Технология обработки газа и конденсата. 2003.- 218 с.
13. Ланчаков Г.А. Технология первичной переработки нефти и природного газа. 1998 г.
14. Николаев В.В., Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Основные процессы физической и физико-химической переработки газа. М.: ОАО "Издательство "Недра", 2000. - 184 с

15. Агаев Г.А., Настека В.И., Сеидов З.Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов. 2003 г.
16. С.М. Ткачев, А.Ф. Корж. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и газа. 2006 г.
17. Белоусов В.В. Теоретические основы процессов газоочистки. – М.: Металлургия, 1998. – 254 с.
18. Семенова Т.А. Лейтес И.Л. Очистка технологических газов. –М.: Химия, 1999. – 392 с.
19. Бондаренко Б.И. Альбом технологических схем процессов переработки нефти и газа. 2007 г.
20. Гайле А.А., Сомов В.Е. Процессы разделения и очистки продуктов переработки нефти и газа. 2004 г.
21. Морева Н.П. Разработка процесса очистки природного газа от сернистых соединений. 1998 г.
22. Собуров К. А. Разработка способа очистки газов от кислых компонентов. 2001 г.
23. Лаврентьев И. А. Промышленные технологии очистки природных и технологических газов от кислых примесей. 2004 г.
24. Настека В.И., Слющенко А. Утилизация газов регенерации цеолитов в процессе очистки природных газов от меркаптанов. 2000 г.
25. Сугак Е.В. Процессы и аппараты для очистки газовых выбросов от газообразных компонентов. 2008 г.
26. Данциг М.А. Дтенберг Б.И. Козлов Л.И. Очистка природного газа от сернистых соединений. 1997 г.
27. Струнина А.В. Очистка природного газа от меркаптанов активированными углями. 1999 г.
28. Гельперин И.И. Медведев Э.Г., Сухоруков И.М. и др. Тонкая очистка природного газа от сернистых соединений.
29. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.И. Подлегаев. Технология переработки сернистого природного газа. М.: Недра, 2003. - 152 с.

30. Бекиров Т. М. Первичная переработка природных газов. 1999 г.
31. Алексеев С.З., Кисленко Н.Н., Стрючков В.М. Очистка газа абсорбентом МДЭА/ДЭА. 2004 г.
32. <http://www.twipx.com>
33. www.dissercat.com
34. <http://www.xumuk.ru>
35. <http://additive.spb.ru>
36. <http://ggo.ru>
37. <http://works.doklad.ru>
38. <http://www.findpatent.ru>
40. <http://www.chem.msu.ru>
41. <http://fs.nashaucheba.ru>
42. <http://oilgasindustry.ru>
43. <http://www.h2s.su>
44. <http://synenergy.ru>