

С.Е. Уханов, В.Г. Рябов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

В.А. Няшин, А.Е. Карташов

ООО «Пермнефтегазпереработка»

**МОНИТОРИНГ СВОЙСТВ АБСОРБЕНТА
ПРИ СЕРООЧИСТКЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО ГАЗА
В ООО «ПЕРМНЕФТЕГАЗПЕРЕРАБОТКА»**

Приведены результаты мониторинга состояния абсорбента кислых газов в процессе очистки углеводородного газового сырья. На основании полученных результатов сформулированы предложения по проведению реконструкции установки сероочистки с целью повышения степени очистки нефтяного газа от кислых примесей.

В настоящее время в общем объеме добываемого природного и попутного нефтяного газа все большую часть составляет газ с высоким содержанием сернистых соединений и углекислого газа. В связи с этим первоочередной задачей газоперерабатывающих предприятий является извлечение из углеводородного сырья именно кислых газов и, в первую очередь, сероводорода. Сероводород и другие кислые газы являются технологически вредными примесями, поскольку снижают теплотворную способность газового топлива и вызывают ускоренный износ технологического оборудования благодаря своей высокой коррозионной активности. Кроме того, сероводород является высокотоксичным соединением, поэтому его содержание в углеводородных газах строго нормируется.

Выбор процесса очистки газового сырья от кислых примесей зависит от многих факторов, основными из которых являются состав и параметры сырья, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и объемы энергоресурсов, способы утилизации отходов производства и т.д.

В зарубежной и отечественной практике наиболее распространенными методами очистки углеводородных газов от сероводорода

и углекислого газа являются хемосорбционные методы, основанные на химическом взаимодействии кислых газов с активной частью сорбента. В качестве абсорбентов кислых газов широко применяются алканолламины: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), дигликольамин (ДГА) и др.

Основными достоинствами технологии с применением алканолламинов являются: высокая степень очистки газа независимо от парциального давления сероводорода и диоксида углерода; низкая вязкость водных поглотительных растворов абсорбентов; низкая абсорбция углеводородов.

Вместе с тем использование алканолламиновых растворов в процессе очистки углеводородных газов имеет и ряд недостатков, основными из которых являются вспенивание абсорбента и уменьшение с течением времени его поглотительной способности. Основной причиной возникающих в процессе сероочистки трудностей является термохимическое разложение растворов абсорбента, при котором образуются продукты деструкции – азотсодержащие органические вещества. Присутствие их в аминовых растворах ухудшает эксплуатационные свойства абсорбента, а именно: увеличивает вязкость раствора, снижает абсорбционную способность, значительно повышает пенообразование.

С конца прошлого века широкое применение в качестве абсорбента кислых газов приобрел N-метилдиэтаноламин (МДЭА), имеющий целый ряд преимуществ над другими химическими абсорбентами.

МДЭА (третичный амин) по сравнению, например, с МЭА (первичный амин) имеет меньшую коррозионную активность, что позволяет применять на стадии абсорбции более концентрированные водные растворы МДЭА (30–50 мас. %) по сравнению с МЭА (12–18 мас. %). Коррозионные исследования, проведенные в условиях, близких к промышленным, подтверждают эти данные [1].

Степень насыщения МЭА ограничена величиной 0,30–0,35 моль/моль, в то время как для МДЭА она составляет 0,4–0,5 моль/моль. Увеличение степени насыщения позволяет снизить количество циркулирующего раствора МДЭА в 1,3–1,5 раза по сравнению с растворами МЭА, что соответственно приводит к снижению расхода энергии на его циркуляцию.

Использование МДЭА обеспечивает также экономию греющего пара при регенерации абсорбента за счет меньшей теплоты десорбции МДЭА по сравнению с МЭА. Сравнительные расчеты показывают, что потребное количество тепла на регенерацию растворов МДЭА на 30–40 % меньше по сравнению с МЭА.

Все эти положительные моменты определили перевод установки сероочистки ООО «Пермнефтегазпереработка» на абсорбционную очистку углеводородных газов с использованием раствора МДЭА.

Вместе с тем лабораторные исследования и производственный опыт использования МДЭА в процессах очистки углеводородных газов показали, что, несмотря на преимущества, которые предоставляет использование МДЭА, результаты очистки с применением данного абсорбента тесно и в большей степени, чем в случае первичных или вторичных аминов, зависят от всех стадий, влияющих на процессы массопередачи в промышленных масштабах [2].

Следует также учесть, что состав газового сырья, поступающего на переработку в ООО «Пермнефтегазпереработка», существенно отличается от газов, перерабатываемых другими предприятиями как у нас в стране, так и за рубежом. Опыт ООО «Пермнефтегазпереработка» по использованию МДЭА для очистки вторичных нефтезаводских газов, включая газы коксового производства, в мировой практике на сегодня является уникальным. Поэтому полностью исключить возможность деградации МДЭА при переработке смеси газов сложного состава, особенно в условиях постоянного увеличения доли вторичного газа коксового производства в общем объеме поступающего на предприятие газового сырья, не представлялось возможным. Кроме того, содержание остаточной серы в газе после очистки в ряде случаев перестало удовлетворять возросшие требования к товарной продукции. В связи с этим было принято решение о проведении исследований состояния абсорбента в процессе работы установки сероочистки. На основании полученных результатов следовало наметить пути увеличения степени очистки нефтяного газа от сероводорода и углекислого газа.

Работы по изучению свойств МДЭА проводились с июня 2010 г. по март 2011 г. Предусматривалось ежемесячное определение в насыщенном и регенерированном растворе N-метилдиэтанолamina смолистых загрязнений, механических примесей, сернистых соединений, а также отдельно муравьиной и уксусной кислот.

Графические зависимости ежемесячно отбираемых в районе фильтра Ф-3 (т.е. на последней ступени очистки раствора абсорбента) проб рабочего раствора МДЭА на содержание смолистых примесей приведены на рис. 1.

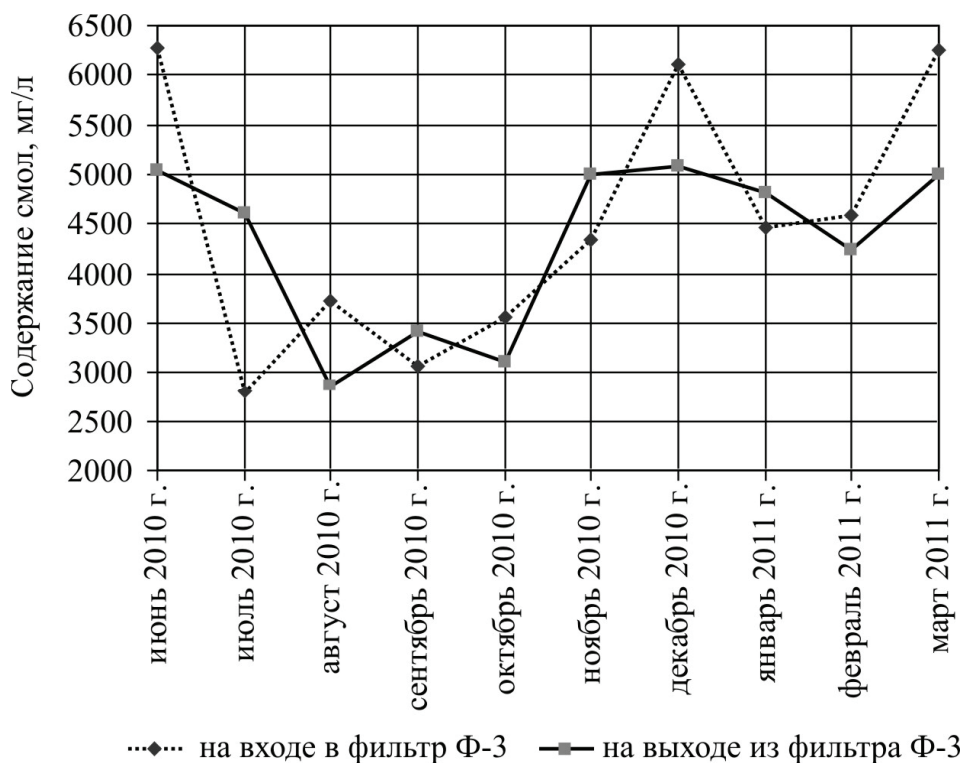


Рис. 1. Содержание смол в растворе МДЭА в районе фильтра Φ-3

Как следует из представленных на рисунке данных, содержание смол в рабочем растворе МДЭА на входе в фильтр Φ-3 снизилось с величины 6,3 г/л в июне 2010 г. до уровня порядка 3 г/л в июле–сентябре 2010 г., после чего вновь увеличилось практически до начального значения в конце 1 квартала 2011 г. Количество смол в пробах рабочего раствора, отобранных на выходе из фильтра Φ-3, было лишь немногим меньше и менялось от месяца к месяцу в той же последовательности. В целом же содержание смол в рабочем растворе МДЭА с июня 2010 г. по март 2011 г. оставалось достаточно низким и определялось величиной порядка 4,5 г/л.

Динамика изменения количества механических примесей в рабочем растворе МДЭА на входе и выходе фильтра Φ-3 за весь период исследования абсорбента представлена на рис. 2.

Из полученных результатов следует, что значительных колебаний в количестве мехпримесей в районе фильтра Φ-3, кроме октября 2010 г., не наблюдалось. Было выяснено, что многократное увеличение содержания механических примесей в рабочем растворе абсорбента на входе и, особенно, на выходе фильтра Φ-3, отмеченное в октябре 2010 г., было вызвано проведением регламентных работ в зоне фильтра и связано с заменой загрузки угольного фильтра. Следует подчеркнуть, что это разовое повышение содержания мехпримесей никак не отразилось ни

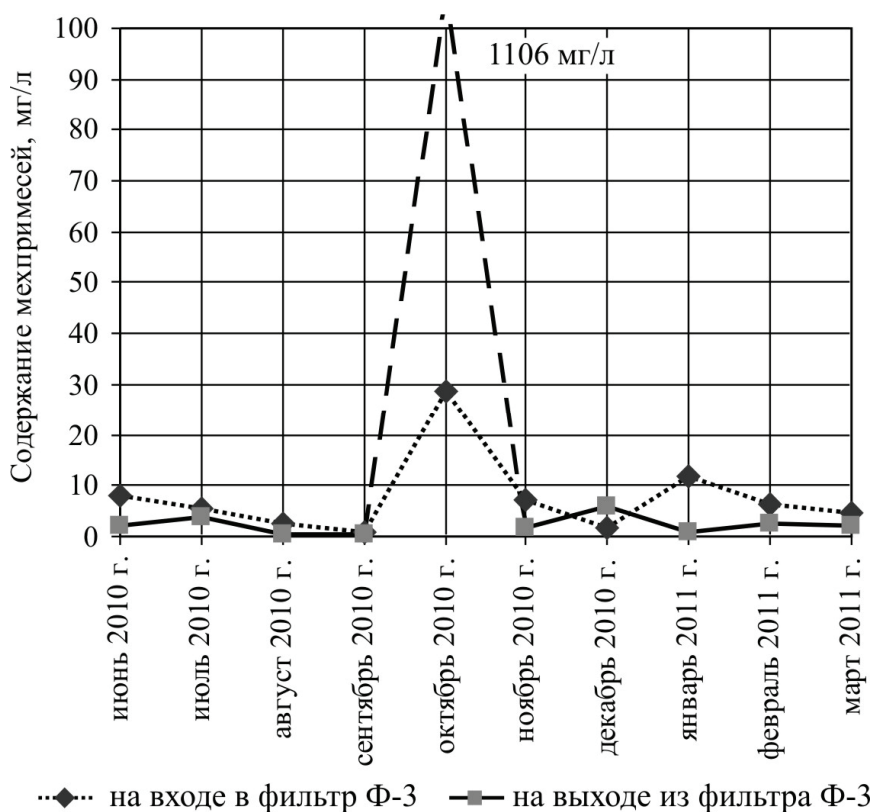


Рис. 2. Содержание мехпримесей в растворе МДЭА в районе фильтра Ф-3

на работе самого фильтра, ни на состоянии абсорбента в целом. Во всяком случае в ноябрьских пробах МДЭА, отобранных на входе и выходе из этого фильтра, содержание механических примесей было определено на весьма низком уровне.

За исключением октября, содержание механических примесей в растворе МДЭА на входе и выходе из фильтра Ф-3 за весь рассматриваемый период находилось на стабильно низком уровне, не превышающем величину 12 мг/л. В целом можно отметить высокую эффективность и надежность работы фильтра, в том числе и по отношению к ударным нагрузкам.

Изменение содержания уксусной и муравьиной кислот в растворе МДЭА за указанный период показано на рис. 3. Пробы как насыщенного, так и регенерированного раствора абсорбента отбирались из нескольких точек технологической системы, но по содержанию кислот пробы одной партии почти не отличались друг от друга. Поэтому на графиках представлены ежемесячные усредненные данные по каждой партии проб.

Полученные результаты свидетельствуют, что количество уксусной кислоты в рабочем растворе абсорбента периодически менялось от полного

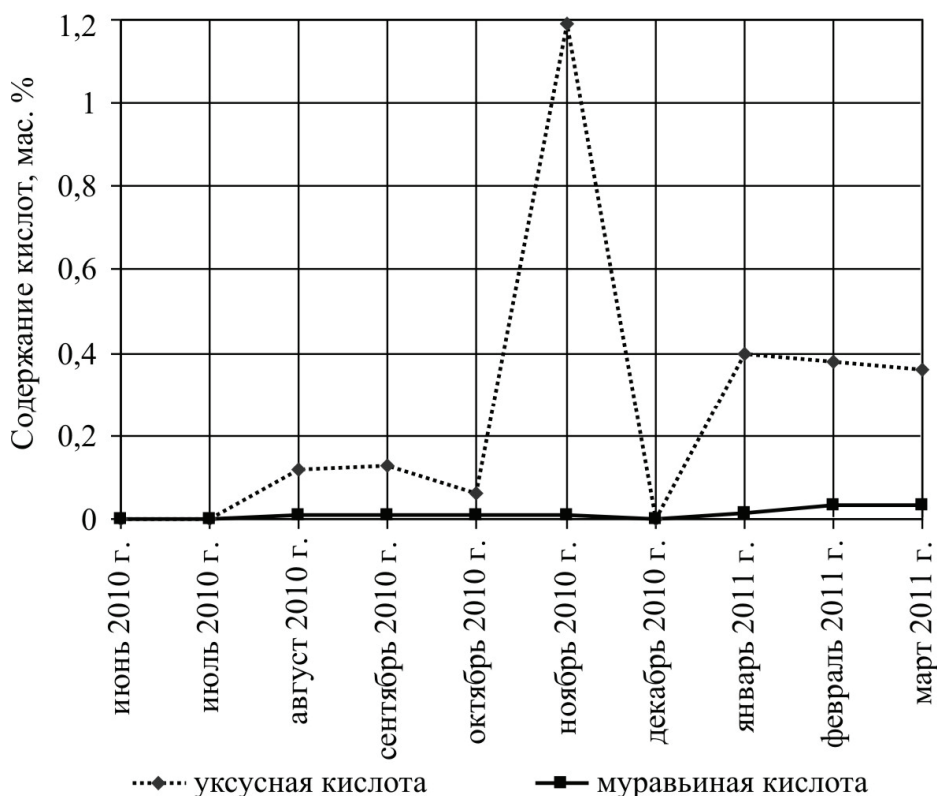


Рис. 3. Содержание карбоновых кислот в растворе МДЭА

отсутствия до ощутимой величины (в ноябре 2010 г. до 1,19 мас. %). Содержание муравьиной кислоты менялось с той же периодичностью, но ее максимальное количество фиксировалось на более низком уровне, не превышающем 0,03 мас. %.

Циклическое изменение количества карбоновых кислот в растворе МДЭА связано, по-видимому, с периодическим насыщением угольного фильтра, поскольку кислоты из раствора МДЭА извлекаются только угольным адсорбентом. Во всяком случае после каждой замены угольной загрузки фильтра отмечалось падение содержания кислот в рабочем растворе до нуля.

Изменение содержания сернистых соединений в насыщенном и регенерированном растворе МДЭА показано на рис. 4. Эти данные также являются среднемесячными по каждой партии проб. В связи с этим надо отметить, что методика анализа на серу отличается высокой точностью и воспроизводимостью. В силу этого обстоятельства различия между результатами анализа конкретных проб и средними значениями несущественны.

Как свидетельствуют полученные в ходе исследований данные, содержание серы в насыщенном растворе абсорбента колебалось в течение года от 0,47 до 0,93 мас. % и определялось, по-видимому, компонентным составом и объемами поступающего на переработку газового сырья.

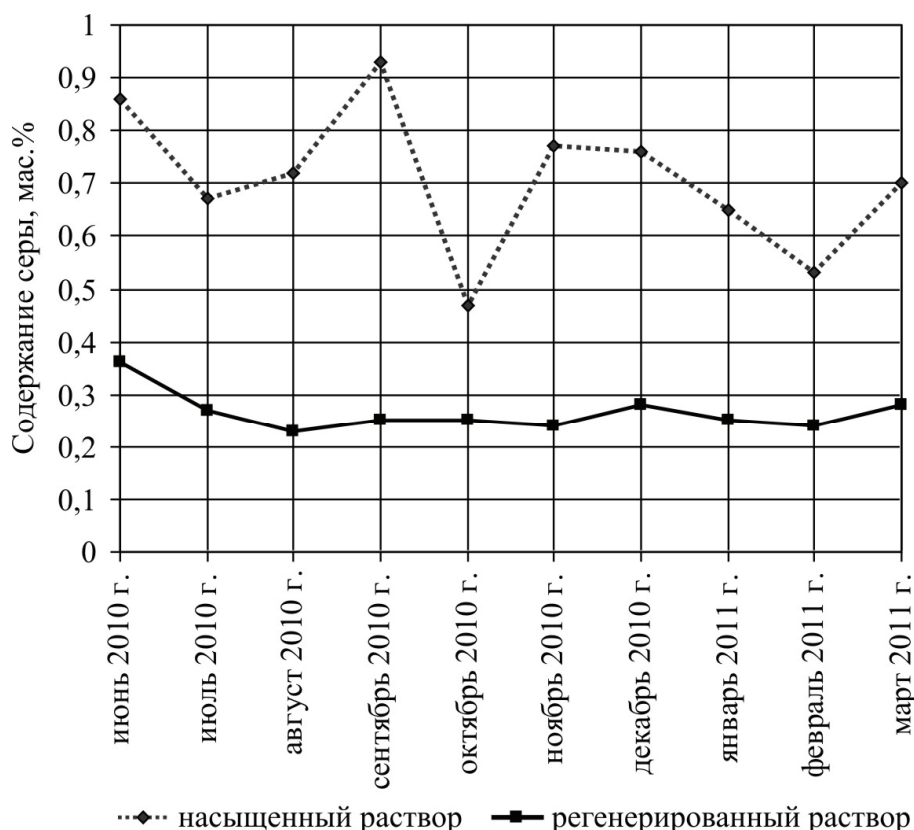


Рис. 4. Содержание сернистых соединений в растворе МДЭА

Содержание серы в растворе абсорбента после регенерации изменялось от месяца к месяцу в значительно меньших границах и в среднем за весь период наблюдений составляло величину порядка 0,27 мас. %. Некоторые отклонения от среднего значения в количестве сернистых соединений в регенерированном растворе МДЭА в течение всего срока наблюдений могли быть вызваны как периодическими изменениями в качестве и количестве абсорбента в системе сероочистки, так и допустимым разбросом технологических параметров работы десорбера.

Обращает на себя внимание весьма низкий уровень содержания серы в насыщенном растворе МДЭА. Согласно опубликованным данным, степень насыщения МДЭА кислыми газами может составлять до 0,8 моль/моль. На практике степень насыщения поддерживают на уровне 0,4–0,5 моль/моль, так как дальнейшее ее увеличение приводит к увеличению коррозии оборудования.

Расчеты показывают, что при степени насыщения 30%-ного раствора МДЭА сероводородом до уровня 0,4 моль/моль содержание серы в таком растворе должно быть не менее 3,2 мас. %. Если же содержание серы в насыщенном растворе МДЭА фиксировалось в среднем на уровне 0,7 мас. %, то степень насыщения такого раствора составляла лишь 0,08 моль сероводорода на 1 моль абсорбента.

Полученный результат можно объяснить следующими причинами.

Во-первых, можно предположить, что содержание углекислого газа в углеводородном сырье, поступавшем на переработку в ООО «Пермнефтегазпереработка», многократно (в 4–5 раз) превышало долю сероводорода. Систематический контроль содержания CO_2 в поступающем на переработку сырье на предприятии не проводится, но результаты разовых анализов подтверждают это предположение.

Во-вторых, низкое содержание серы в растворе абсорбента могло быть связано с тем, что концентрация МДЭА в рабочем растворе значительно ниже рекомендованной (30 мас. %). По-видимому, свой вклад в низкое содержание сероводорода в насыщенном растворе МДЭА внесли оба этих фактора.

Следует также отметить достаточно высокое содержание серы в пробах регенерированного абсорбента. Это однозначно указывает на то, что процесс десорбции кислых газов протекал неудовлетворительно. В связи с этим было принято решение об изменении конструкции десорбера и технологических режимов его работы.

Вместе с тем, состояние рабочего раствора абсорбента за весь период исследования можно охарактеризовать как стабильное и удовлетворительное. Практически это означает, что МДЭА-технология сероочистки углеводородных газов в ООО «Пермнефтегазпереработка», по-видимому, достигла предела своих возможностей. Разумеется, проведение реконструкции отдельных аппаратов и блоков установки сероочистки может дать некоторый положительный эффект, однако возможности такой реконструкции безграничны.

В условиях постоянного ухудшения качества газового сырья и возрастающих требований по содержанию серы в товарном газе наиболее эффективным направлением повышения степени очистки газа от кислых примесей может стать перевод установки сероочистки на смешанные абсорбенты.

Впервые смешанный абсорбент на основе МДЭА и ДЭА был применен на Оренбургском ГПЗ в 1992 г. [3]. В 1994 г. на смешанный абсорбент была успешно переведена одна из установок сероочистки Астраханского ГПЗ [4]. За прошедший период были разработаны и многие другие смешанные абсорбенты на основе алканоламинов и метилового эфира диэтиленгликоля, пиперазина и других соединений [5].

Применение смешанных абсорбентов позволяет улучшить качество очистки сырья и повысить технико-экономические показатели процесса сероочистки газа за счет сокращения эксплуатационных затрат.

Процесс очистки с использованием смешанных абсорбентов осуществляется по обычной схеме аминовой очистки и не требует реконструкции установки сероочистки и дополнительных мероприятий по ее безопасной эксплуатации.

Список литературы

1. Современные способы очистки газов от сероводорода и диоксида углерода: тез. докл. сем., посвященного внедрению процессов очистки газов от H_2S и CO_2 абсорбентами на основе метилдиэтаноламина (МДЭА), г. Дзержинск, 6–7 сент. 2001 г. – Н. Новгород, 2001.

2. Дияров И.И., Мальковский П.А., Боровков Е.В. Увеличение выхода фракций моторных топлив с помощью отпаривающих агентов при атмосферной перегонке газового конденсата // Наука и технология углеводородов. – 2002. – № 4. – С. 17–23.

3. Калименова О.А., Молчанов С.А., Шкоряпкин А.И. Тенденции в развитии сероочистки природного газа и газового конденсата на Оренбургском ГПЗ // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2006. – № 3. – С. 34–36.

4. Исмагилов Ф.Р. Экология и новые технологии очистки сероводородсодержащих газов. – Уфа: Экология, 2000. – 241 с.

5. Новые энергосберегающие смешанные абсорбенты для очистки природного и технологических газов от кислых примесей / А.И. Афанасьев, В.М. Срючков, Н.И. Подлегаев, Н.Н. Кисленко, Н.В. Мотин // Тез докл. сем. работников ОАО «Газпром» и ООО «ВНИИГАЗ» [Электронный ресурс]. – URL: http://www.himtek.ru/include/attach/doklad_4.pdf.

Получено 2.06.2011