

С.Е. Уханов, В.Г. Рябов, С.С. Галата

Пермский государственный технический университет

В.А. Няшин

ООО «Пермнефтегазпереработка»

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ ОТ СЕРОВОДОРОДА

Приведены результаты изучения влияния поверхностно-активных веществ на процесс очистки нефтяного газа от сероводорода раствором N-метилдиэтанолamina. Установлено, что все изученные поверхностно-активные вещества независимо от их природы препятствовали абсорбции сероводорода раствором МДЭА, причем их негативное влияние возрастало пропорционально количеству ПАВ в системе.

Задача извлечения сернистых соединений из углеводородного сырья является одной из важнейших проблем для нефтегазоперерабатывающих предприятий. Сероводород и другие кислые газы являются технологически вредными примесями, поскольку вызывают ускоренный износ технологического оборудования благодаря своей высокой коррозионной активности. Кроме того, сероводород является высокотоксичным соединением, поэтому его содержание в продуктах нефтегазопереработки строго нормируется.

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 алканолamines: моноэтанолamin (МЭА), диэтанолamin (ДЭА) дигликольamin (ДГА) и др.

Высокой абсорбционной способностью по отношению к кислым газам обладает N-метилдиэтанолamin (МДЭА). Поэтому в последние годы большинство газоперерабатывающих предприятий в системе сероочистки используют именно этот абсорбент. Вместе с тем производ-

ственный опыт использования МДЭА в процессах очистки углеводородных газов показал, что, несмотря на преимущества, которые предоставляет использование МДЭА, результаты этого метода очистки тесно и в большей степени, чем в случае первичных или вторичных аминов, зависят от всех процессов, влияющих на процессы массопередачи в промышленных масштабах.

Абсорбция сероводорода водным раствором МДЭА происходит в гетерогенной системе на поверхности раздела газ – жидкость. В связи с этим любые факторы, влияющие на состояние этой поверхности, должны, в конечном счете, оказывать влияние на интенсивность и полноту извлечения сероводорода из газовой среды.

Известно, что наибольшее влияние на межфазные процессы в гетерогенных системах оказывают поверхностно-активные вещества (ПАВ). Введение в систему ПАВ позволяет увеличить поверхность контакта фаз. В присутствии ПАВ растворимость сероводорода, содержащегося в качестве примеси в углеводородном сырье, должна увеличиться за счет увеличения площади поверхности контакта водной и газовой фазы, что, в свою очередь, должно обеспечивать лучшие условия для взаимодействия сероводорода с водным раствором абсорбента. Кроме того, в ряде химических процессов ПАВ играют роль межфазных катализаторов, существенно ускоряя взаимодействие между веществами, находящимися в разных фазах.

Проведенные ранее исследования по использованию поверхностно-активных веществ в процессе окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья [1] показали, что применение ПАВ повышает эффективность процесса демеркаптанизации и позволяет извлекать из перерабатываемых углеводородов не только простейшие, но и более высокомолекулярные меркаптаны, а также сераорганические соединения других классов.

Таким образом, можно было ожидать, что применение ПАВ в процессе сероочистки нефтяного газа также будет способствовать интенсификации процесса, позволит увеличить скорость и полноту извлечения из газового сырья сероводорода и тем самым будет содействовать повышению качества готовой продукции и экономической эффективности производства.

Тем не менее сообщений об успешном применении ПАВ с целью интенсификации сероочистки нефтегазового углеводородного сырья в процессе изучения патентной и научно-технической литературы

последних десятилетий обнаружено не было. По-видимому, возможность и целесообразность применения поверхностно-активных веществ в процессе очистки углеводородных газов от сероводорода раствором МДЭА с целью интенсификации процесса сероочистки ранее не изучалась.

Некоторые ПАВ входят в состав ингибиторов коррозии, широко применяемых в процессах добычи и переработки углеводородного сырья. В ряде публикаций [2–6] отмечается, что такие ингибиторы, попадая в рабочие растворы абсорбентов, вызывают их вспенивание, что нарушает нормальный режим работы установки сероочистки, снижает ее производительность и вызывает значительные потери рабочего раствора абсорбента. По мнению авторов публикаций, проблема заключается в том, что большинство ПАВ обладают ярко выраженным эмульгирующим и пенообразующим действием. Такое же действие оказывают и некоторые вещества, обладающие поверхностно-активными свойствами и поступающие на установку сероочистки в составе перерабатываемого сырья или являющиеся продуктами термодеструкции этаноламиновых растворов, используемых в качестве абсорбентов.

С другой стороны, в работе [2] показано, что различные ингибиторы коррозии на основе ПАВ могут как способствовать пенообразованию, так и являться пеногасителями. Кроме того, для пенообразующих ингибиторов вероятность пенообразования возрастает с увеличением концентрации ПАВ.

В книге [7] рассмотрены теоретические основы пенообразующей способности ПАВ. Авторы убедительно доказывают, что оптимальное пенообразование наблюдается при концентрации ПАВ, близкой к величине предельной адсорбции. Количества ПАВ, вводимые в различные жидкофазные гетерогенные системы и оказывающие положительное воздействие на тот или иной процесс, находятся на значительно более низком уровне, чем те, при которых наблюдается устойчивая стабилизация пены. Иными словами, если ПАВ в составе ингибиторов коррозии применяются в очень небольших концентрациях, их влияние на склонность абсорбента к вспениванию в ряде случаев может быть преувеличена. Отсюда следовало, что применение ПАВ с целью интенсификации сероочистки нефтегазового углеводородного сырья в малых количествах может оказать положительное влияние на процесс и не вызывать вспенивание абсорбента.

В ходе экспериментальной проверки влияния ПАВ на процесс сероочистки нефтяного газа раствором МДЭА в первую очередь была изучена эффективность применения в этом процессе катионоактивных ПАВ.

ПАВ для проведения экспериментов выбирались исходя из следующих соображений.

1. Абсорбция сероводорода из углеводородного газового сырья в процессе его сероочистки осуществляется водным раствором метилдиэтанолamina, который проявляет основные свойства, поскольку является органическим основанием. Следовательно, применяемое поверхностно-активное вещество не должно реагировать с основаниями и не должно влиять на pH раствора абсорбента.

2. В основе наиболее распространенного метода сероочистки нефтяного и газового сырья лежит использование этаноламинов (МЭА, ДЭА, МДЭА и др.). Можно было предположить, что применяемое в этом процессе поверхностно-активное вещество также будет наиболее эффективным, если будет содержать в своем составе аминный азот или будет относиться к классу аминсоединений.

3. Планируемое к использованию в процессе сероочистки газового сырья поверхностно-активное вещество должно быть недорогим, малотоксичным, доступным и серийно выпускаемым отечественной промышленностью.

На основании перечисленных критериев для проведения экспериментов в первую очередь было выбрано ПАВ «Амины алифатические» производства ОАО «Азот», а также ПАВ «Кватрамин 1001».

Методика экспериментов по изучению влияния ПАВ на процесс сероочистки состояла в следующем.

Петролейный эфир (фракция с интервалом температур кипения 40–70 °С) насыщали чистым сероводородом до содержания серы 0,10–0,13 мас.%. Точную концентрацию серы в полученном таким образом модельном растворе определяли на приборе «Спектроскан-S».

Товарный N-метилдиэтанолamin с содержанием основного вещества не менее 99,8 мас.% растворяли в воде для получения раствора МДЭА с концентрацией 30 мас.%.

400 мл модельного раствора сероводорода в петролейном эфире и 50 мл водного раствора МДЭА помещали в лабораторный реактор смешения R-201 фирмы «Reaction Engineering inc.». Реактор герметизировали и нагревали до температуры 45 °С. В течение всего процесса компоненты перемешивали импеллерной мешалкой со скоростью 500 об/мин. Проводили абсорбцию сероводорода при заданной температуре и интенсивном перемешивании реагентов в течение 20 мин.

По окончании процесса реактор охлаждали до комнатной температуры, отключали мешалку, разгерметизировали и переносили его содержимое в делительную воронку. Углеродородный слой отделяли от водного и анализировали на содержание общей серы.

Процесс повторяли при тех же режимах и соотношениях реагентов с той лишь разницей, что в реактор дополнительно вводили расчетное количество раствора ПАВ.

Поскольку содержание сероводорода в петролейном эфире в процессе его хранения довольно быстро и существенно изменялось, в каждой серии экспериментов использовали новый, свежеприготовленный модельный раствор.

Результаты экспериментов по изучению влияния ПАВ «Амины алифатические» на процесс сероочистки представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние ПАВ «Амины алифатические» на процесс сероочистки модельного раствора

Характеристика объекта исследования	Количество ПАВ, мас. %	Содержание серы в модельном растворе, мас. %
Исходный модельный раствор	–	0,1230
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0077
Раствор после очистки с ПАВ	0,02	0,0064
Исходный модельный раствор	–	0,1210
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0122
Раствор после очистки с ПАВ	0,04	0,0128
Исходный модельный раствор	–	0,1240
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0132
Раствор после очистки с ПАВ	0,06	0,0156
Исходный модельный раствор	–	0,1280
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0161
Раствор после очистки с ПАВ	0,08	0,0382
Исходный модельный раствор	–	0,1270
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0141
Раствор после очистки с ПАВ	0,10	0,0322

Как следует из полученных данных, применение ПАВ «Амины алифатические» в процессе сероочистки модельного раствора не дало ожидаемого положительного результата. Более того, если присутствие

в системе данного ПАВ в количестве 0,02 мас.% приводило, хотя и к очень слабому, но положительному эффекту, дальнейшее увеличение концентрации ПАВ препятствовало процессу сероочистки, причем с ростом количества ПАВ в системе его негативное влияние также возрастало.

Результаты испытаний ПАВ «Кватрамин 1001» приведены в табл. 2. Они также оказались отрицательными во всем диапазоне исследованных концентраций этого ПАВ. Во всех проведенных экспериментах содержание серы в модельном растворе после проведения абсорбции сероводорода раствором МДЭА, содержащим ПАВ, оказалось выше, чем при использовании только раствора МДЭА.

Таблица 2

Влияние ПАВ «Кватрамин 1001» на процесс сероочистки модельного раствора

Характеристика объекта исследования	Количество ПАВ, мас. %	Содержание серы в модельном растворе, мас. %
Исходный модельный раствор	–	0,0984
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0119
Раствор после очистки с ПАВ	0,02	0,0159
Исходный модельный раствор	–	0,0984
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0119
Раствор после очистки с ПАВ	0,04	0,0220
Исходный модельный раствор	–	0,1040
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0125
Раствор после очистки с ПАВ	0,06	0,0259
Исходный модельный раствор	–	0,0962
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0117
Раствор после очистки с ПАВ	0,08	0,0135
Исходный модельный раствор	–	0,0978
Раствор после очистки без ПАВ	0,00	0,0117
Раствор после очистки с ПАВ	0,10	0,0146

Вместе с тем ни в одном из экспериментов не наблюдалось сильного вспенивания раствора абсорбента или образования стойкой эмульсии.

В связи с этим было высказано предположение, что получение отрицательного результата могло быть связано, во-первых, с очень большим количеством раствора абсорбента по отношению к объему

очищаемого модельного раствора (50 мл раствора МДЭА и 400 мл петролейного эфира или 1:8 по объему) и, во-вторых, с большой продолжительностью процесса сероочистки (20 мин) в условиях эксперимента. Такие режимы не соответствуют процессу сероочистки, осуществляемому в заводских условиях, и могли, кроме собственно абсорбции сероводорода, спровоцировать какие-то нежелательные вторичные процессы.

Для проверки этого предположения была изучена кинетика абсорбции сероводорода раствором МДЭА при различном соотношении реагентов (рис. 1).

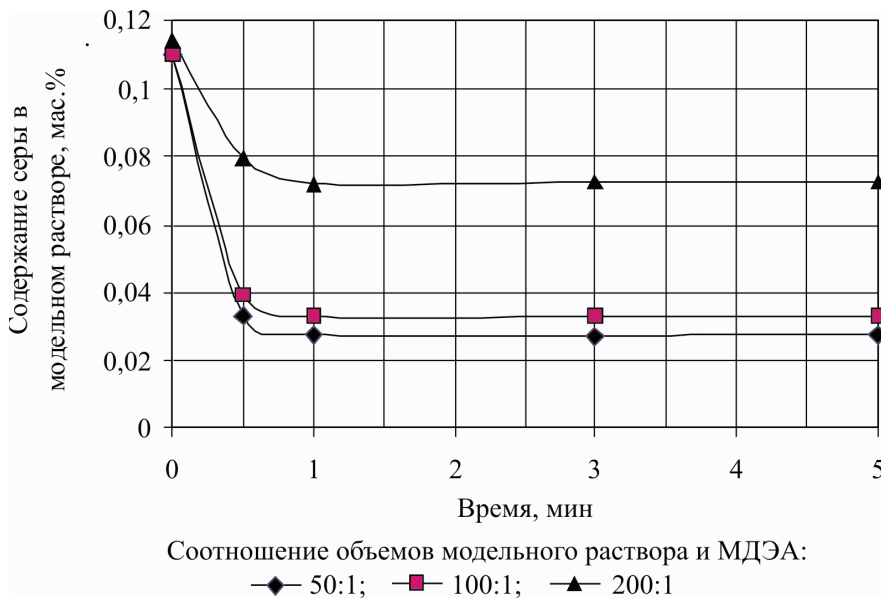


Рис. 1. Кинетические кривые абсорбции сероводорода раствором МДЭА из модельного раствора

Результаты изучения кинетики процесса сероочистки показали, что в условиях эксперимента абсорбция сероводорода раствором МДЭА заканчивалась практически за период времени, не превышающий 1 мин. При этом основная часть сероводорода извлекалась из модельного раствора за 30 с. В зависимости от соотношения объемов модельного раствора и раствора абсорбента степень завершенности процесса абсорбции к этому моменту составляла в зависимости от соотношения модельного раствора и раствора абсорбента от 79 % (200:1)

до 99,7 % (50:1). Дальнейшее увеличение времени процесса до 35 мин никак не влияло на его результат (рис. 2).

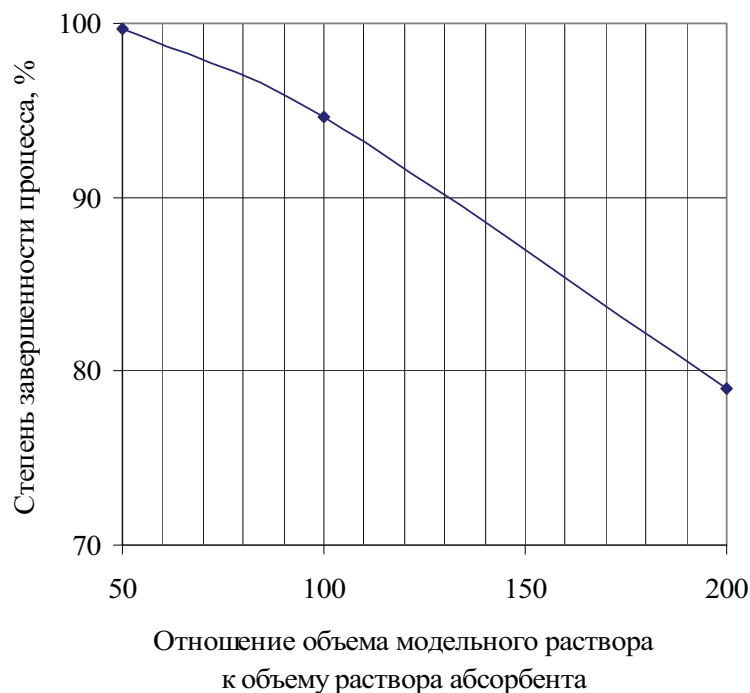


Рис. 2. Степень завершенности процесса абсорбции сероводорода через 30 с от начала в зависимости от соотношения реагентов

Изучение кинетики абсорбции сероводорода раствором МДЭА позволило определить оптимальные условия проведения дальнейших экспериментов по исследованию возможности и эффективности применения ПАВ в процессе сероочистки нефтяного газа раствором МДЭА.

Во-первых, все эксперименты проводили при постоянном соотношении модельный раствор: раствор МДЭА, равном 50:1. Во-вторых, время контакта фаз ограничили 3 мин. В-третьих, ввиду ограниченного времени процесса абсорбцию проводили при комнатной температуре и атмосферном давлении.

На этом этапе работ были опробованы следующие ПАВ:

- 1) катионоактивные ПАВ «Амины алифатические», «Кватрамин 1001» и «Катасол 28-5-2»;
- 2) анионоактивные ПАВ «Волгонат» и «Сульфанол»;
- 3) неионогенные ПАВ «Лапрол 3603» и «Нордек 323».

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3. Как следует из полученных данных, ни одно из исследованных поверхностно-активных веществ не продемонстрировало положительного влияния на процесс очистки модельного раствора от сероводорода. Более того, все изученные ПАВ препятствовали абсорбции сероводорода раствором МДЭА, причем их негативное влияние возрастало пропорционально количеству ПАВ в системе.

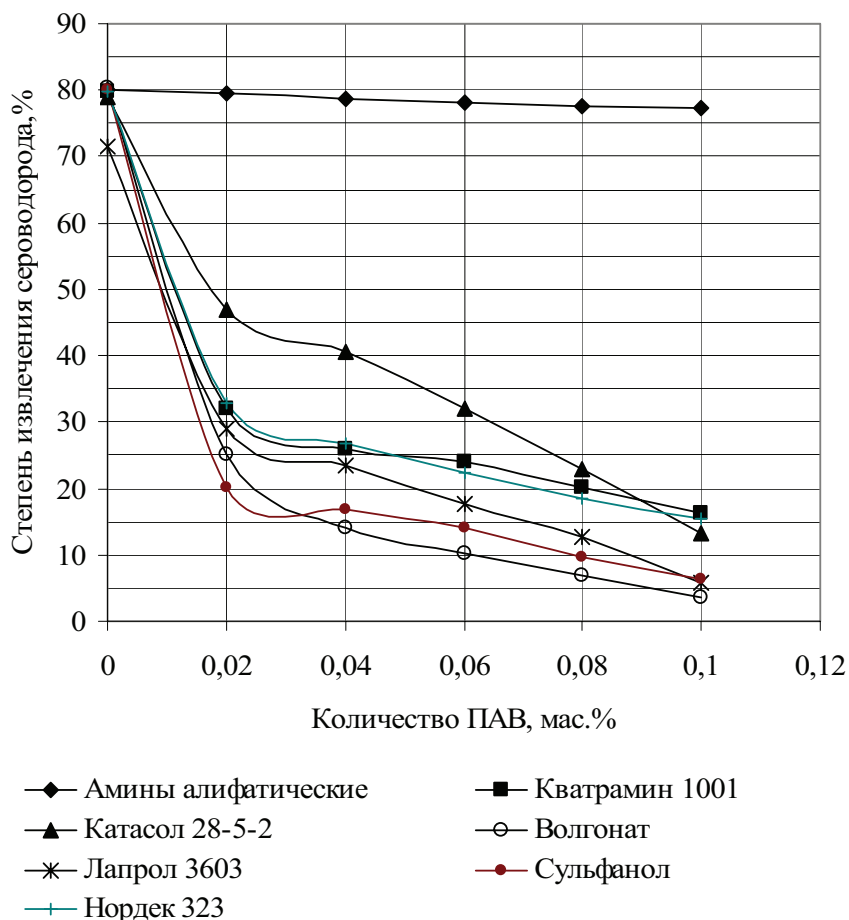


Рис. 3. Влияние различных ПАВ на процесс абсорбции сероводорода раствором МДЭА

Относительно природы наблюдаемого явления можно высказать следующие предположения. Молекулы ПАВ, адсорбируясь на поверхности раздела органической и водной фазы, создают разделительный барьер, своего рода защитную пленку, которая препятствует хемосорбционному взаимодействию молекул сероводорода и абсорбента. С рос-

том концентрации ПАВ в системе растет площадь и, возможно, толщина пленки, препятствующей контакту органической и водной фазы. При этом степень абсорбции сероводорода соответственно снижается.

ПАВ «Амины алифатические», хотя и оказывает отрицательное воздействие на процесс сероочистки, несколько выпадает из общей картины. Это может быть связано с тем, что по своей химической природе данное ПАВ наиболее близко к структуре абсорбента и в силу этого в меньшей степени влияет на его взаимодействие с сероводородом.

Тем не менее приходится констатировать, что все исследованные ПАВ, принадлежащие к различным классам, независимо от их состава, структуры и количества, не оказали положительного воздействия на процесс сероочистки модельного раствора раствором МДЭА.

Список литературы

1. Уханов С.Е., Рябов В.Г., Зинзюк В.В. Применение поверхностно-активных веществ в процессе окислительной демеркаптанализации углеводородного сырья // Вестник ПГТУ. Химическая технология и биотехнология. – 2009. – № 9. – С. 180–183.

2. Методические указания по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности / Всерос. науч.-исслед. ин-т природ. газов и газ. технологий (ВНИИКАЗ). – М., 1996.

3. Черноземов Н.С. Устройства для борьбы с пенообразованием при хемосорбционной очистке газов // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 4. – С. 25–27.

4. Новые материалы для очистки этаноламиновых растворов / А.Ю. Аджиев, Ю.Н. Борушко-Горняк, Н.В. Монахов, В.В. Мельчин // Газовая промышленность. – 2003. – № 12. – С. 60–62.

5. Реконструкция абсорбера очистки природного газа от сероводорода и диоксида углерода / В.М. Бердников, Ю.Н. Лебедев, К.В. Баклашов [и др.]. // Химия и технология топлив и масел. – 2001. – № 3. – С. 20–23.

6. Влияние основных технологических параметров сероочистки на расход пеногасящих реагентов / Д.А. Чудиевич, В.Н. Рожков, Г.В. Тараканов [и др.]. // Газовая промышленность. – 2004. – № 12. – С. 53–56.

7. Бухштаб З.И., Мельник А.П., Ковалев В.М. Технология синтетических моющих средств. – М.: Легпромбытиздат, 1988. – 320 с.

Получено 6.12.2010