



ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ МОНОЭТАНОЛАМИНА

Умарова М.Б.

Арипджанов О.Ю.

Джуманиязова М.Р.

Ташкентский Химико Технологический институт

<https://doi.org/10.5281/zenodo.15673512>

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

Ключевые слова Аминовые установки, водные растворы МЭА, ДЭА, регенерация насыщенных растворов.

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

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

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

Очистка малосернистого газа на Мубарекском ГПЗ в количестве 1,7 млрд. m^3 /год осуществлялась в четырех абсорберах диаметром 2600 мм, высотой 24 м. Ранее все абсорберы были насадочными. В настоящее время в абсорберах установлены сытчатые тарелки (по 22 шт. в каждом), что позволило увеличить производительность аппаратов и исключить загрязнение раствора МЭА продуктами разрушения колец Рашига.

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

Усредненные показатели установок сероочистки Мубарекского ГПЗ для газов различных месторождений



Таблица 1.

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

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

Для очистки высокосернистого газа месторождения Уртабулак в количестве 3 млрд. м³/год предусмотрены три блока двухступенчатой моноэтаноламиновой очистки. Каждый блок состоит из двух параллельных ниток. Первоначально в абсорберы в два яруса по 7 м были загружены кольца Рашига (50x50 или 25x25 мм). Однако после 1 года эксплуатации кольца Рашига разрушались. Поэтому здесь, как и на установках очистки малосернистого газа, насадки были заменены на ситчатые тарелки (22 шт. в каждом абсорбере), характеристика абсорберов Мубарекского ГПЗ дана в табл.2.

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

Таблица 2.

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

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

Как показало обследование установок сероочистки, содержание H₂S после первой ступени в зависимости от концентрации МЭА и соотношения потоков в среднем колебалось от 20 до 4000 мг/м³. При этом степень насыщения раствора МЭА кислыми газами составляла 0,5–0,6 моль/моль (H₂S–0,2–0,25 и CO₂–0,3–0,35 моль/моль). Высокое насыщение растворов МЭА обусловлено высоким остаточным содержанием CO₂ в регенерированных растворах МЭА.

Доочистка газа от H₂S до требований ОСТ 51.40–83 производилась на второй ступени раствором, содержащим 6–10% (масс.) МЭА при его удельном расходе 1,5–2 л/м³. Температура низа десорбера не превышала 120°C. При этом расход водяного пара на регенерацию составлял около 120 кг на 1 м³ раствора. Такой режим обеспечивал получение регенерированного раствора, содержащего H₂S 0,015–0,03 и CO₂ – 0,10 – 0,12 моль/моль.

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

При расходе пара на регенерацию насыщенных растворов МЭА на первой ступени 100–120 кг на 1 м³ раствора и температуре низа отгонной колонны 118–120°C остаточное содержание H₂S в регенерируемых растворах МЭА составляло 0,02–0,04, а CO₂ 0,13–0,17 моль/моль. Из-за недостаточного количества хладагента воды температура регенерированного раствора, поступающего в абсорбер, составляла 50–

70°C. Такие высокие температуры в свою очередь способствовали потерям МЭА с очищенным газом. Кроме того, наличие в газе ряда сероорганических соединений приводило также к повышенным потерям раствора.

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

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

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

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

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

Промышленные испытания проводили одновременно на двух блоках очистки газа месторождения Северный Мубарек.

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

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

Таблица 3.

Расход		Соотноше-ние раствор –газ л/м³	Содержиние в растворе*, моль/моль		Кислые газы	Концентра- ция амина в растворе, моль/л
Газа, тыс м³/ч	Раст- вора м³/ч		H₂S	CO₂		
Моноэтаноламин						
63	100	1,59	0,014/0,090	0,13/0,41	0,50	1,34
70	110	1,57	0,012/0,088	0,12/0,41	0,50	1,31
76	115	1,51	0,012/0,080	0,11/0,40	0,48	1,44
80	120	1,50	0,015/0,075	0,10/0,38	0,48	1,48
84	120	1,43	0,016/0,076	0,14/0,40	0,48	1,57
92	125	1,36	0,011/0,075	0,11/0,39	0,47	1,51

100	130	1,30	0,011/0,073	0,12/0,39	0,46	1,64
Диэтанолмин						
65	100	1,54	0,008/0,082	0,06/0,34	0,42	1,39
70	110	1,57	0,009/0,087	0,06/0,36	0,45	1,31
75	115	1,53	0,010/0,080	0,05/0,32	0,40	1,46
81	120	1,48	0,011/0,072	0,05/0,32	0,39	1,52
81	120	1,48	0,008/0,072	0,04/0,31	0,39	1,52
86	120	1,34	0,007/0,081	0,04/0,33	0,41	1,50
98	130	1,33	0,006/0,089	0,06/0,35	0,44	1,63

* Числитель – регенерированный, знаменатель – насыщенный раствор.

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

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

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

