

Р. З. Фахрутдинов, Р. Г. Гарифуллин, А. Р. Ахмадуллин,
А. Р. Гарифуллин

ПИЛОТНЫЕ ИСПЫТАНИЯ АБСОРБЕНТА ДОЭЭДА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА

Ключевые слова: газы углеводородные кислые, очистка, абсорбент, ДОЭЭДА.

Приведены результаты пилотных испытаний очистки попутного нефтяного газа, содержащего кислые компоненты, абсорбентом ДОЭЭДА. Показана большая поглотительная способность абсорбента по отношению к углекислоте по сравнению с моноэтаноломином и более низкая точка росы, по воде при сопоставимых условиях испытаний.

Key words: acid hydrocarbonic gases, refining, absorbent, dioxyethylating of ethylendiamine (DOEEDA).

Results of pilot tests of refining associated petroleum gas, containing acid components, with DOEEDA absorbent are given. The big absorbing ability of DOEEDA in relation to carbon dioxide in comparison with monoethanol amine and the lower condensation point on water under comparable conditions are shown.

Внимание к рациональному использованию попутных нефтяных газов во всех нефтедобывающих странах чрезвычайно велико. Это связано как проблемой охраны окружающей среды, так и необходимостью бережного отношению к углеводородному сырью. Значительная часть этого ценного сырья вынуждены сжигать, т.к. основные источники их образования расположены вдали от центров их переработки.[1,2], Кроме того они требуют очистки от вредных примесей, таких как серо-водород, меркаптаны, углекислота и др.

Применяемые в промышленности абсорбенты для очистки углеводородных газов от кислых компонентов имеют ряд недостатков. Например, моноэтанолламин (МЭА) обладает сравнительно низким давлением насыщенных паров, с чем связаны значительные потери реагента от испарения. Кроме того, МЭА характерно разложение при относительно низких температурах. Метилдиэтанолламин (МДЭА) характеризуется сравнительно низким уровнем удаления углекислоты[3,4].

Для удаления кислых компонентов из углеводородных газовых смесей было предложено использовать оксиалкилированные производные этилендиамин [5,6,7], показавшие удовлетворительные результаты при лабораторных испытаниях [8,9,10]. На основании этих данных для испытания в укрупненных масштабах совместными усилиями КНИТУ, управления «Татнефтегазпереработка» (УТНГП) (ОАО «Татнефть») и ОАО «Казаньоргсинтез» было получено несколько опытных партий абсорбента путем диоксиэтилирования этилендиамин (ДОЭЭДА). Синтезированный продукт имеет температуру кипения выше 300 °С, высокую температуру начала разложения. Ниже приводятся результаты испытания новой партии ДОЭЭДА, полученной при сравнительно мягких условиях. Испытания проводились на испытательном стенде УТНГП. Очистке подвергали попутный нефтяной газ, получаемый из нефтяных

месторождений РТ и направляемый на очистку на предприятия УТНГП ОАО «Татнефть».

Для испытаний использовали водные растворы ДОЭЭДА и, для сравнения, водный раствор МЭА с сопоставимой концентрацией реагента. Необходимые анализы проводились в исследовательской лаборатории УТНГП.

При испытаниях расход газа поддерживался в пределах от 98 до 105 нм³/час, а расход раствора абсорбента колебался в пределах от 67 до 267 л/час. Результаты испытаний водных растворов МЭА и ДОЭЭДА приведены в таблице 1. Как видно из данных табл. 1, ДОЭЭДА обладает большей поглотительной способностью по отношению к углекислому газу по сравнению с МЭА (0.002 и 0.050 % об. соответственно) при сопоставимых степенях удаления сероводорода. Следует отметить, что при очистке с помощью ДОЭЭДА содержание кислых компонентов в испытуемом газе было больше, чем при очистке с помощью МЭА. Характерно, что при регенерации насыщенных растворов ДОЭЭДА и МЭА в сопоставимых условиях степень удаления кислых компонентов осуществляется более полно в случае абсорбента ДОЭЭДА. Остаточное содержание сероводорода в регенерированном растворе ДОЭЭДА составляет 1,05 г/л, в растворе МЭА - 2,99 г/л.

Повышенная поглотительная способность раствора ДОЭЭДА по отношению к кислым компонентам подтверждается данными таблицы 2.

Пороговые значения регенерации по кислым компонентам раствора ДОЭЭДА значительно меньше, чем для раствора МЭА (1,16-4,84г/л против 2,99г/л по сероводороду и 8,29 - 1,3г/л против 24,1 г/л по углекислому газу соответственно).

Важное значение при оценке эксплуатационных свойств реагентов-абсорбентов имеет их осушающая способность, оцениваемая по точке росы по воде обработанного газа. В изученных нами условиях при использовании водного раствора МЭА эта точка поднялась с +40

до +50.6 °С, тогда как при обработке кислых углеводородных газов водным раствором ДООЭДА

с сопоставимой концентрацией наблюдали снижение точки росы по воде с +40 до +24°С.

Таблица 1

Абсорбент	Состав газ, % об.										
	воздух	C ₁	CO ₂	C ₂	H ₂ S	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆
30,7% раствор МЭА до поглощения после поглощения	22,71 22,59	36,21 36,23	1,260, 05	16,08 16,95	0,88 0	15,301 5,36	1,82 2,03	3,78 4,35	0,88 1,08	0,710,9 0	0,370,4 5
29,1 раствор ДООЭДА до поглощения после поглощения	26,76 24,03	33,93 37,57	1,570, 002	14,81 15,81	1,23 0	14,391 5,06	1,80 1,82	3,59 3,67	0,87 0,93	0,650,7 0	0,400,4 1

Таблица 2

Абсорбент	Состав газ, % об.										
	воздух	C ₁	CO ₂	C ₂	H ₂ S	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	n-C ₅	C ₆
276 л орошения р-ра ДООЭДА сырой газочищенный газ	24,202 4,71	33,683 4,25	1,430, 008	15,721 6,18	1,300 ,001	15,181 5,73	2,002 ,07	4,154 ,38	1,041 ,14	0,820 ,92	0,470, 61
276 л орошения р-ра МЭА сырой газочищенный газ	22,712 2,59	36,213 6,23	1,260, 05	16,081 6,95	0,880 ,00	15,301 5,36	1,822 ,03	3,784 ,35	0,881 ,08	0,710 ,90	0,370, 45
200 л орошения р-ра ДООЭДА сырой газочищенный газкислый газ	23,472 4,8014 ,75	35,103 6,000,2 8	1,370, 00747, 85	16,011 5,840, 18	1,090 ,0083 6,60	14,731 4,890, 16	1,901 ,920, 01	3,994 ,030, 05	1,021 ,050, 02	0,820 ,850, 02	0,500, 590,0 8
133 л орошения р-ра ДООЭДА сырой газочищенный газкислый газ	19,952 4,0022 ,39	35,163 6,250,0 8	1,490, 0443,2 8	17,231 6,220, 06	1,180 ,0031 ,40	16,311 5,152, 74	2,031 ,950, 00	4,213 ,980, 02	1,081 ,060, 01	0,830 ,810, 01	0,530, 550.0 0
100 л орошения р-ра ДООЭДА сырой газочищенный газ	19,952 2,21	35,163 5,37	1,490, 038	17,231 7,69	1,180 ,01	16,311 5,66	2,032 ,09	4,214 ,36	1,081 ,10	0,830 ,89	0,530, 58
67 л орошения р-ра ДООЭДА сырой газочищенный газ	19,952 2,71	35,163 6,48	1,490, 09	17,231 7,00	1,180 ,10	16,311 5,56	2,031 ,92	4,213 ,95	1,080 ,99	0,830 ,77	0,530, 45

Проведенные укрупненные стендовые испытания показали, что водный раствор ДООЭДА позволяет существенно снижать содержание углекислоты в углеводородных газах по сравнению с водным раствором МЭА при сопоставимых степенях удаления сероводорода, соответствующих установленным регламентным нормам. Кроме того, раствор ДООЭДА позволяет снижать точку росы очищенного газа по сравнению с раствором МЭА. Вместе с тем отмечено, что при длительной работе водный раствор ДООЭДА так же, как и некоторые алканамины, склонен образовывать взвеси, включающие продукты коррозии. В целом можно заключить, что рекомендуемый абсорбент работоспособен и может быть внедрен в

производство при некоторой доработке его свойств. Этот реагент может быть особенно полезен для обработки углеводородных газов с содержанием углекислоты в концентрациях, заметно снижающих теплотворную способность товарного продукта

Литература

1. Темишев О.М. Проблемы производства и газоснабжения в Республике Казахстан / Темишев О.М. Фахрутдинов Р.З. // Вестник Казанского технологического университета. -2013. -Т16, №22.-С. 83-85.
2. Булаев С.А. Сжигание попутных нефтяных газов. Анализ прошлых лет и государственное регулирование

- // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. –Т16, № 1.-С. 202-205.
3. Берлин М.А. Переработка нефтяных и природных газов/Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П.// М., Химия, 1981. -472 с.
 4. Технология переработки природного газа и конденсата. Справочник в 2 ч. М., ООО «Недра-бизнесцентр», 2002, ч.1. 517 с.
 5. Фахрутдинов Р. З. Абсорбент для осушки углеводородных газов/Фахрутдинов Р. З., Зайнуллов Ф. Р., Гарифуллин Р. Г., Султанов А.Х., Закиев Ф.А //Пат. 2417823, опубл. 10.05.2011;
 6. . Фахрутдинов Р. З./Абсорбент для очистки газа от сероводорода и углекислого газа. Зайнуллов Ф. Р., Гарифуллин Р. Г. , Султанов А.Х., Закиев Ф.А.//Пат. 2416458, опубл. 10.05.2011
 7. Фахрутдинов Р.З. Абсорбент для осушки и очистки газов от сероводорода и углекислого газа. /Фахрутдинов Р.З. Закиев Ф.А. Гарифуллин Р.Г., Аминов М. Х., Зайнуллов Ф.Р., Султанов А.Х. Евдокимов Г.М., Габов В. А., ФахрутдиновБ.Р. //Пат.2430771, опубл. 10.10.2011.
 8. Фахрутдинов Р. З. Исследование реагента NAR-P в качестве абсорбента для очистки углеводородных газов от сероводорода и углекислого газа / ФахрутдиновР. З., ЗайнулловФ. Р., ГарифулинР. Г., Султанов А. Х. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 2. – С. 104-109.
 9. Фахрутдинов, Р. З. Исследование реагента NAR-E в качестве абсорбента для очистки углеводородных газов от сероводорода и углекислого газа / ФахрутдиновР. З., ЗайнулловФ. Р., ГарифулинР. Г., Султанов А. Х. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. – № 8. – С. 43-45.
 10. Зайнуллов Ф.Р.Алканолэтилендиами-новые абсорбенты для очистки и осушки углеводородных газов. Автореферат на соискание ученой степени к.т.н., Казань, 2011.

© **Р. З. Фахрутдинов** – проф. каф. ХТПНГ КНИТУ, frz07@mail.ru; **Р. Г. Гарифуллин** - – гл.инженер УТНГП ОАО «Татнефть»; **А. Р. Ахмадуллин** - – технолог цеха очистки газа УТНГП ОАО «Татнефть»; **А. Р. Гарифуллин** - бакалавр КНИТУ, Gar-azat@mail.ru.