

Внимание к рациональному использованию попутных нефтяных газов во всех нефтедобывающих странах чрезвычайно велико. Это связано как проблемой охраны окружающей среды, так и необходимостью бережного отношения 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, моноэтаноламин (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 этилендиамина [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 этилендиамина (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 0С, тогда как при обработке кислых углеводородных газов водным раствором ДОЭЭДА с сопоставимой концентрацией наблюдали снижение точки росы по воде с +40 до +240С.

Таблица 1 Абсорбент Состав газ, % об. воздух С1 CO2 C2 H2S C3 i-C4 n-C4 i-C5 n-C5 C6 30,7% раствор МЭА до поглощения после поглощения 22,7122,59 36,2136,23 1,260,05 16,0816,95 0,88 0 15,3015,36 1,822,03 3,784,35 0,881,08 0,710,90 0,370,45 29,1 раствор ДОЭЭДА до поглощения после поглощения 26,7624,03 33,9337,57 1,570,002 14,8115,81 1,23 0 14,3915,06 1,801,82 3,593,67 0,870,93 0,650,70 0,400,41

Таблица 2 Абсорбент Состав газ, % об. воздух С1 CO2 C2 H2S C3 i-C4 n-C4 i-C5 n-C5 C6 276 л орошения р-ра ДОЭЭДА сырой газочищенный газ 24,2024,71 33,6834,25 1,430,008 15,7216,18 1,300,001 15,1815,73 2,002,07 4,154,38 1,041,14 0,820,92 0,470,61 276 л орошения р-ра МЭА сырой газочищенный газ 22,7122,59 36,2136,23 1,260,05 16,0816,95 0,880,00 15,3015,36 1,822,03 3,784,35 0,881,08 0,710,90 0,370,45 200 л орошения р-ра ДОЭЭДА сырой газочищенный газкислый газ 23,4724,8014,75 35,1036,000,28 1,370,00747,85 16,0115,840,18 1,090,00836,60 14,7314,890,16 1,901,920,01 3,994,030,05 1,021,050,02 0,820,850,02 0,500,590,08 133 л орошения р-ра ДОЭЭДА сырой газочищенный газкислый газ 19,9524,0022,39 35,1636,250,08 1,490,0443,28 17,2316,220,06 1,180,0031,40 16,3115,152,74 2,031,950,00 4,213,980,02 1,081,060,01 0,830,810,01 0,530,550,00 100 л орошения р-ра ДОЭЭДА сырой газочищенный газ 19,9522,21 35,1635,37 1,490,038 17,2317,69 1,180,01 16,3115,66 2,032,09 4,214,36 1,081,10 0,830,89 0,530,58 67 л орошения р-ра ДОЭЭДА сырой газочищенный газ 19,9522,71 35,1636,48 1,490,09 17,2317,00 1,180,10 16,3115,56 2,031,92 4,213,95 1,080,99 0,830,77 0,530,45

Проведенные укрупненные стендовые испытания показали, что водный раствор ДОЭЭДА 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 ДОЭЭДА позволяет снижать точку росы очищенного газа по сравнению с раствором МЭА. Вместе с тем отмечено, что при длительной работе водный раствор ДОЭЭДА так же, как и некоторые алканолламины, 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