

## **Опыт применения новых абсорбентов на ГПЗ ОАО "ГАЗПРОМ"**

### **С.З.Алексеев (ОАО "ГАЗПРОМ"), А.И.Афанасьев, Н.Н.Кисленко (ВНИИГАЗ)**

На газоперерабатывающих предприятиях ОАО "ГАЗПРОМ" для очистки природного газа от сернистых примесей используется абсорбционный процесс с диэтаноломином (ДЭА) в качестве абсорбента. Процесс характеризуется высокой надежностью, гибкостью, обеспечивает необходимую степень очистки газа, соответствует мировому уровню. В то же время химическая природа абсорбента обуславливает существенные тепловые затраты на его регенерацию. Из опубликованных материалов известно, что ведущие зарубежные компании проводят интенсивные исследования по снижению этих затрат. Основное направление исследований - замена ДЭА смесью этаноламинов, добавка к ДЭА абсорбента физического действия или других веществ и т.п. Соответствующие исследования проводятся и в отраслевом институте ОАО "ГАЗПРОМ" - ВНИИГАЗе.

Одним из первых промышленных опытов в этой области явилось применение смешанного абсорбента - диэтанолламин/метилдиэтанолламин (ДЭА/МДЭА) на Оренбургском ГПЗ в 1992 г. МДЭА имеет меньшую удельную теплоемкость и теплоту реакции с  $H_2S$  и  $CO_2$ , чем ДЭА. Поэтому абсорбент ДЭА/МДЭА требует меньших затрат энергии на регенерацию насыщенного абсорбента. Кроме того МДЭА производится на АОЗТ "Химсорбент", в то время как ДЭА приобретался, в основном, за рубежом.

Опытно-промышленные испытания подтвердили перспективность этого направления. В настоящее время все установки ОГПЗ переведены на этот абсорбент, содержание МДЭА в абсорбенте колеблется на уровне 30(70% (в расчете на смесь ДЭА+МДЭА)). Качество очистки газа отвечает регламентному, скорость коррозии оборудования не превышает скорости коррозии на ДЭА. Расход тепла на регенерацию абсорбента снизился на 10-15%.

В 1994-1995 г.г. на абсорбент ДЭА/МДЭА были переведены установки сероочистки АГПЗ. Начальная концентрация МДЭА в абсорбенте составляла  $\sim 70\%$ . В дальнейшем эта величина была уменьшена до (40% в связи с повышенным газовыделением в системе регенерации насыщенного амина. В настоящее время установки работают устойчиво; содержание  $H_2S$  в очищенном газе - менее 10 мг/м<sup>3</sup>. Типичные технологические параметры (на примере установок второй очереди) приведены в таблице 1 (данные 1999 г.).

Следующим этапом исследований была попытка использовать абсорбент химико-физического действия вместо ДЭА. Планировалось, что такой абсорбент одновременно с  $H_2S$  и  $CO_2$  извлечет существенную часть меркаптанов (RSH), что позволит значительно сократить эксплуатационные затраты на последующую очистку газа от RSH. Был использован абсорбент "Экосорб", специально разработанный АОЗТ "ХИМСОРБЕНТ", предварительно опробованный на пилотной установке ВНИИГАЗа. Абсорбент состоит из смеси этаноламинов МДЭА, ДЭА и эфиров полиалкиленгликолей. Абсорбенты такого типа широко применяются в зарубежной практике. Испытания проводили на ОГПЗ на газе ОГКМ, содержащем 1,5%  $H_2S$ ; 0,6%  $CO_2$  и 300-500 мг/м<sup>3</sup> RSH.

Было установлено, что при концентрации абсорбента 60-70%, удельном орошении 1,4 л/м<sup>3</sup> из газа возможно извлечь 50-60% RSH (вместо 10-15% на ДЭА) при одновременной очистке от  $H_2S$  и  $CO_2$ . Однако при этом ухудшалось качество кислых газов, направляемых на установки Клауса (содержание углеводородов достигало 6-8%). В связи с этим абсорбент рекомендуется использовать для "сухих" газов и в тех случаях, когда качество кислых газов не является лимитирующим, например, для очистки газов регенерации цеолитов, для чего абсорбент и был применен в последствии на ОГПЗ.

Одним из перспективных направлений исследований является использование "гибридных" абсорбентов, т.е. этаноламинов (ДЭА; МДЭА; ДЭА/МДЭА и др) с добавкой абсорбента физического действия. Предварительные исследования показали, что абсорбенты обладают лучшими абсорбционными и регенерационными характеристиками. В 1999г. на ОГПЗ были проведены опытно-промышленные испытания такого абсорбента под названием "Новамин". Средние технологические показатели работы установки сероочистки 1У70 ОГПЗ на абсорбенте "Новамин" приведены в таблице 2. В результате испытаний установлено: Применение "Новамин" не требует изменения проектной технологии. Установка работала устойчиво, вспенивания абсорбента не отмечалось.

"Новамин" регенерируется легче. При одинаковом количестве подводимого на регенерацию пара содержание H<sub>2</sub>S в регамине вдвое ниже, чем на ДЭА/МДЭА. При одинаковой степени регенерации "Новамин" потребляет пара примерно на 10% ниже. Степень очистки газа "Новамином" выше. В течение всего срока испытаний (9 м-цев) отмечалась высокая эффективность рекуперативных теплообменников амин/амин. При вскрытии теплообменников зафиксировано отсутствие обычных загрязнений теплопередающих поверхностей.

Таблица 1

**Типичные технологические параметры установок сероочистки АГПЗ на абсорбенте МДЭА/ДЭА (1999 г.)**

(март-апрель 1999 г.; содержание в исходном газе, % об.: H<sub>2</sub>S~24%, CO<sub>2</sub>~14%; в очищенном - 1(10 мг/м<sup>3</sup>H<sub>2</sub>S

Показатели	Проектные нормы	Установки	
		1У272	2У272
1. Абсорбент	ДЭА	МДЭА/ДЭА	МДЭА/ДЭА
2. Содержание МДЭА в абсорбенте, %	-	26-40	
3. Регамин: концентрация, % температура, °С	40 47	35-39 52-62	38-39 56-62
4. Полурегамин: концентрация, % температура, °С	30 62	28-32 72-85	21-32 69-80
5. Насыщенный амин: температура, °С насыщение, моль/моль	92 0,85	100-104	97-102
6. Удельное орошение, л/м <sup>3</sup> газа	6,14	5,3-5,8	5-5,6
7. Производительность по газу, тыс.м <sup>3</sup> /час	187,5	167-192	
8. Затраты тепла на регенерацию абсорбента, % отн.	6,14	5,3-5,8	5-5,6

Таблица 2

**Технологические показатели работы установки сероочистки ОГПЗ на "Новамине" (10.1998-07.1999 г.г.)**

Показатели	Установки		
	№1	№2	№3
1. Абсорбент	"Новамин"	ДЭА/МДЭА	ДЭА/МДЭА
2. Концентрация аминов в	23-25	20-23	20-24

абсорбенте, % мас.			
3. Производительность по газу, тыс.м <sup>3</sup> /час	475-520	470-520	470-500
4. Удельное орошение, л/м <sup>3</sup> газа	0,9-1,1	0,8-1,1	1,0-1,3
5. Содержание в исходном газе, % об.: H <sub>2</sub> S CO <sub>2</sub>	1,46-1,64 0,66-0,75	1,40-2,20 0,60-0,85	
6. Содержание в очищенном газе, мг/м <sup>3</sup> : H <sub>2</sub> S CO <sub>2</sub>	6-10 50-260	10-17 70-300	
7. Содержание H <sub>2</sub> S в регенерированном амине, г/л	0,4-0,8	0,6-1,7	0,7-1,4
8. Температура низа десорбера, °С	121-124	126-127	125-127
9. Расход пара на регенерацию (средний) - т/час - % относит.	30,5 85-91	35,8 100	33,5 100

В настоящее время абсорбент проходит промышленные испытания на ОГПЗ

Таким образом, исследования, проведенные в последние годы на ГПЗ отрасли совместно специалистами НИИ и заводов, позволяют наметить и реализовать оптимальные направления повышения эффективности процессов сероочистки газов, а также создать базу для развития производства новых отечественных абсорбентов.