

УДК 665.723

# МОДЕЛИРОВАНИЕ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ АМИНОВОЙ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ НА АСТРАХАНСКОМ ГАЗОПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕМ ЗАВОДЕ

**И.А. ГОЛУБЕВА**, д.х.н., профессор, кафедра газохимии

**О.С. МАРЕНКОВА**, магистрант, кафедра газохимии

**В.М. КЛЮЕВ**, студент

Российский государственный университет им. И.М. Губкина (Россия, 119296, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65)

E-mail: Golubevaia@gmail.com

Проведено моделирование технологической схемы установки сероочистки природного газа с помощью универсальной системы моделирования HYSYS. В результате анализа эффективности действия применяемых и предлагаемых пеногасителей в процессе аминной сероочистки природных газов предложено усовершенствование технологии пеногашения путем замены применяемого зарубежного пеногасителя на эффективную композицию пеногасителя и антивспенивателя.

Ключевые слова: хемосорбция, алканол амины, моделирование, пеногашение, пеногаситель.

Для очистки природного газа от  $H_2S$  и  $CO_2$  применяют различные процессы: абсорбционные, адсорбционные, каталитические. Анализ мировой практики в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинаций.

Наибольшее распространение получил метод химической абсорбции (хемосорбции) алканол амином [1]. Процессы хемосорбции характеризуются высокой избирательностью по отношению к кислым компонентам и позволяют достигать высокой степени очистки газа от  $H_2S$  и  $CO_2$ .

На Астраханском ГПЗ в качестве абсорбента применяют диэтанол амин (ДЭА). ДЭА-процесс очистки газов стал широко использоваться в последние годы, поскольку он лишен недостатков, присущих используемому ранее моноэтанол амину (МЭА). Важным преимуществом ДЭА является, по сравнению с МЭА, возможность его применения для очистки газов, содержащих  $COS$  и  $CS_2$ , так как ДЭА образует с ними соединения, легко гидролизующиеся при повышенных температурах с выделением  $H_2S$  и  $CO_2$ . ДЭА химически стабилен в условиях аминной очистки газа, сравнительно легко регенерируется и имеет низкое давление насыщенных паров. Поэтому растворы ДЭА обеспечивают тонкую очистку газа в присутствии  $COS$  и  $CS_2$ . Раствор ДЭА вспенивается в меньшей степени, чем раствор МЭА, так как и абсорбция, и десорбция проводится при более высокой температуре (на  $10-20^\circ C$ ), чем при работе с раствором МЭА.

Обладая неоспоримыми преимуществами перед МЭА-процессом, ДЭА-процессы тем не менее не лишены

ряда существенных недостатков, к числу которых следует отнести: высокую стоимость ДЭА; меньшую поглотительную способность, чем у МЭА (так как молярная масса ДЭА в 1,7 раза больше, чем у МЭА); для одинаковой с МЭА степени очистки требуются более высокие скорости циркуляции растворителя.

Первая задача, которая стояла перед авторами, — это моделирование схемы установки сероочистки природных газов диэтанол амином с помощью универсальной системы моделирования «Aspen HYSYS».

«Aspen HYSYS» представляет собой программный пакет, предназначенный для моделирования в стационарном режиме, проектирования химико-технологических производств, контроля производительности оборудования, оптимизации и бизнес-планирования в области добычи и переработки углеводородов и нефтехимии. Сегодня программа используется как средство построения стационарных моделей при проектировании технологических процессов, мониторинга состояния оборудования, оптимизации технологических режимов.

«Aspen HYSYS Amines» представляет собой специализированную программу расчетов очистки углеводородных сред от  $CO_2$  и  $H_2S$  растворами алканол аминов с помощью точных моделей, описывающих абсорбцию кислых газов растворителями и реакции между кислыми газами и аминами. Для выбора того или иного метода очистки следует учитывать параметры сырья: состав, давление, температуру, природу загрязнений, а также требования к чистоте конечных продуктов. Принципиально важными являются экономические показатели процесса, его надежность, проблемы, связанные с охраной окружающей среды и др.

Ранее технологические схемы такого рода проектировались на основе расчетов, проводимых вручную и на основе экспериментальных данных, полученных на лабораторных или опытных установках. При этом условия проведения процесса выбирались в весьма узком интервале. Применение надежных расчетов может значительно улучшить технологические и экономические показатели процесса.

В расчетах используется модель неравновесной тарелки, учитывающая процессы массообмена при поглощении кислых газов алканаминами; реальный КПД тарелок определяется на основе расчетов скорости протекания химических реакций при хемосорбции.

Программа «HYSYS» включает набор следующих основных подсистем, обеспечивающих решение задачи моделирования химико-технологических процессов: формирование технологической схемы из отдельных элементов; расчет материального и теплового балансов; расчет отдельных элементов технологического процесса.

На рис. 1 показана схема установки, полученная как результат моделирования.

В тарельчатый абсорбер сверху подается регенерированный диэтанолламин, снизу — очищаемый газ, прошедший сепаратор, где от него отделили воду. При взаимодействии кислых примесей с абсорбентом происходит образование комплексных соединений, растворенных в амине. Насыщенный амин выходит снизу абсорбера, проходит сепараторы высокого и низкого давления, где из него выделяются газы расширения, которые разделяются на два потока, нагреваются в теплообменниках и направляются на регенерацию в десорбер. Выводимый с середины десорбера полуочищенный амин охлаждается и направляется в абсорбер, выводимый снизу очищенный амин после смешения с водой охлаждается

и подается на первую тарелку абсорбера.

С помощью моделирования был рассчитан КПД тарелки в абсорбере. В табл. 1 и 2 представлены расчетные материальный и тепловой балансы абсорбера, полученные в программе «HYSYS».

Пакет «Aspen HYSYS Amines» позволяет моделировать процессы абсорбции и десорбции с помощью различных аминов и их смесей, с помощью программы можно оптимизировать схему процесса, вид и концентрацию амина, нагрузку на ребойлер абсорбера, температуры и давления в технологических аппаратах. Это станет предметом дальнейших исследований авторов.

Отрицательным явлением при эксплуатации процесса аминовой очистки является образование пены. Вспенивание растворов аминов — одна из серьезных проблем при эксплуатации установок аминовой очистки газа [2].

Вспенивание приводит к нарушению режима работы установки, ухудшению качества очищенного газа и, как следствие этого, к необходимости снижения производительности установок по газу. При вспенивании возрастают потери аминов в результате уноса с газом.

Вспенивание возникает, как правило, в абсорберах. Признаками вспенивания являются увеличение объема пены на контактных тарелках, резкое увеличение перепада давления в аппарате, появление значительного уровня жидкости в сепараторах очищенного (абсорбер) и кислого (десорбер) газов.

Основная причина вспенивания — это примеси, поступающие вместе с сырым газом и попадающие в абсорбент (жидкие углеводороды, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы коррозии, различные ПАВ, смолистые вещества и др.). Для предотвращения пенообразования обычно перед входом в абсорбер регенерированный поглотитель

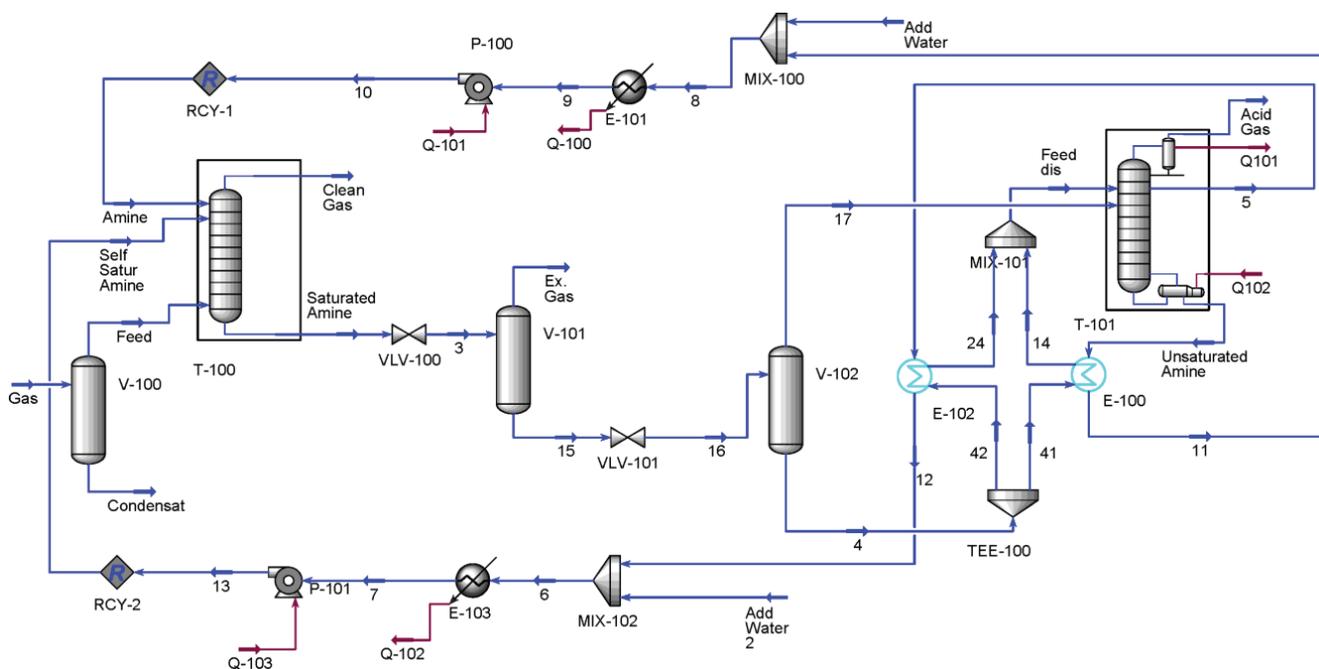


Рис. 1. Схема установки аминовой очистки природного газа от кислых примесей

Таблица 1

Материальный баланс абсорбера (расчёт в программе «HYSYS»)

MATERIAL BALANCE			
Inlet Material Stream	Mass Flow	Outlet Material Stream	Mass Flow
Gas	270564.1 kg/h	Condensat	4123.8 kg/h
Add Water	6510.2 kg/h	Clean Gas	155220.8 kg/h
Add Water 2	19.7 kg/h	Ex. Gas	1432.1 kg/h
		Acid Gas	116511.0 kg/h
Inlet Stream Total: 277094.0 kg/h		Outlet Stream Total: 277287.6 kg/h	

Таблица 2

Тепловой баланс абсорбера (расчёт в программе «HYSYS»)

ENERGY BALANCE			
Inlet Energy Stream	Value	Outlet Energy Stream	Value
Gas	35302652.8 kcal/h	Condensat	171523.5 kcal/h
Q102	72479461.9 kcal/h	Clean Gas	28527506.0 kcal/h
Add Water	-2945753.5 kcal/h	Ex. Gas	168824.7 kcal/h
Q-101	895552.4 kcal/h	Q101	3671251.1 kcal/h
Add Water 2	-8911.9 kcal/h	Acid Gas	8476185.9 kcal/h
Q-103	2312807.2 kcal/h	Q-100	21638480.7 kcal/h
		Q-102	45214096.5 kcal/h
Inlet Stream Total: 108035808.9 kcal/h		Outlet Stream Total: 107867868.4 kcal/h	

подвергается сепарации от механических примесей и фильтруется [3,4].

Для решения этой проблемы необходима также подача регенерированного амина при температуре на 2-5°C выше температуры уходящего из абсорбера газа для предупреждения конденсации углеводородов, периодическая промывка и очистка аппаратов от шлама.

Эффективное средство против вспенивания – применение антивспенивателей (пеногасителей). В качестве антипенных добавок используются различные силиконовые композиции, высококипящие спирты и другие вещества при массовой доле их в растворе 0,001-0,01% [5].

Пеногасители используют в виде растворов в амине или других растворителях и подают в систему либо постоянно небольшими порциями, либо осуществляют кратковременную подачу их в момент вспенивания раствора.

Вторая задача, решаемая в этой работе, — совершенствование технологии пеногашения путем замены применяемого зарубежного пеногасителя на эффективный отечественный.

На установках сероочистки Астраханского ГПЗ применяют импортные, в основном, силиконовые антивспениватели: Пронал-Е, Родорсил 411, DB-31, DB-310.

В результате анализа выявлены недостатки применения этих антивспенивателей: большие энергозатраты (греющий пар, электроэнергия); химическая и термическая деструкция аминов и их потери; высокая загрязненность аминового раствора механическими примесями различного происхождения, а также термостабильными солями. Как следствие загрязненности абсорбента, его частое и сильное вспенивание, использование большого количества

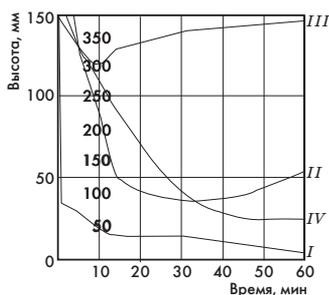
импортного антивспенивателя, что в свою очередь, является дополнительным загрязнением абсорбента.

Отмечено превышение норм технологического режима по температуре всех технологических потоков абсорбента и насыщению кислыми газами насыщенного амина. Нарушение температурного режима процесса приводит к заметной коррозии металла. Таким образом на Астраханском ГПЗ работает 7 установок очистки природного газа от кислых компонентов водным раствором ДЭА. Установки работают, как правило, удовлетворительно, обеспечивая регламентное содержание  $H_2S$  и  $CO_2$  в очищенном газе и допустимое содержание углеводородов в кислом газе, поступающем на установку получения серы.

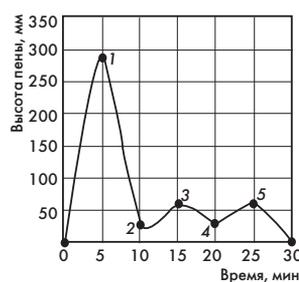
Но недостатки, присущие процессу аминовой очистки, невозможно устранить, не изменяя технологию процесса. Решая эту задачу, был проведен анализ предлагаемых и применяемых антивспенивателей при очистке природных газов от кислых компонентов. Были изучены пеногасящие характеристики различных антивспенивателей, в том числе применяемых на Астраханском ГПЗ антивспенивателей DB-31 (производитель Бельгия) и Родорсила 411 (производитель Франция), а также антивспенивателя КППГ-200 АВ (производитель Россия) и пеногасителя КППГ200 (производитель Россия) [2].

На основании этого анализа на *рис. 2* и *3* показана эффективность действия наиболее широко применяемых в России зарубежных антивспенивателей и наиболее перспективных, с точки зрения авторов, отечественных антивспенивателей.

Наибольшая эффективность антивспенивателей DB-31 и Родорсила 411 наблюдается при концентрации 500-1000 мг/л, однако следует отметить, что второй антивспениватель растворяется в бензине и



**Рис. 2.** Зависимость высоты пены от времени для различных антивспенивателей: I — КПП-200АВ (ПАВ — 1 мл); II — Родорсил 411; III — DB-31; IV — КПП-200АВ (ПАВ — 3 мл)



**Рис. 3.** Пенoгасящие характеристики КПП200: 1, 3, 5 — подача пеногасителя; 2, 4 — минимальное значение высоты пены

при эксплуатации оседает на угольных фильтрах. Антивспениватель КПП-200АВ, находясь в системе, предотвращает возможность возникновения пенообразования раствора ДЭА. Кроме того, работоспособность пеногасителя сохраняется при увеличении количества пенообразующих веществ в растворе абсорбента.

Из данных, представленных на рис. 2, видно, что антивспениватель КПП-200АВ лучше всех снижает высоту пены.

По данным рис. 3 пеногаситель КПП200 обладает высокой пеногасящей способностью и эффективен в момент вспенивания при подаче его на столб пены абсорбента.

На основании работы, проведенной авторами, установлено, что наилучшим вариантом технологии пеногашения является применение антивспенивателя КПП-200АВ в комплексе с пеногасителем КПП200. Первый следует применять практически постоянно, добавляя небольшие порции для предотвращения образования пены, второй — в моменты образования пены для её гашения.

Кроме того, для улучшения схемы фильтрации и интенсификации очистки аминового раствора от механических примесей перед механическим фильтром рекомендуется установление блока магнитной

обработки абсорбента. Блок магнитной обработки включает в себя магнитизатор и емкость отстоя (буферная емкость). Включение в схему фильтрации аминового раствора блока магнитной обработки позволит снизить количество механических примесей в абсорбенте более чем в 2 раза.

Такие меры в свою очередь дадут возможность повысить производительность установок и сократить затраты на антивспениватель.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жазфаров Ф.Г. Газохимия. Учебник. — М.: Издательский центр РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2013. — 402 с.
2. Чудиевич Д.А. Совершенствование технологии пеногашения на установках аминовой сероочистки углеводородных газов: Дис. к.т.н. Астрахань, 2000. — 164 с.
3. Афанасьев А.И., Стрючков В.М. и др. Технология переработки сернистого природного газа. — М.: Недра, 1993. — 152 с.
4. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. Технология переработки природного газа и газового конденсата. — Оренбург: Газпромпечат, 2002. — 432 с.
5. Агаев Г.А. Борьба с пенообразованием в процессе аминовой очистки природного газа. — М.: ВНИИЭгазпром, 1979. — 33 с.

#### MODELING AND IMPROVEMENT OF TECHNOLOGY AMINE TREATMENT OF NATURAL GAS IN THE ASTRAKHAN GAS PROCESSING PLANT

**Golubeva I.A.**, Prof., Department of Gaschemistry. E-mail: Golubevaia@gmail.com

**Marenkova O.S.**, Graduate student, Department of Gaschemistry

**Kluev V.M.**, Student,

Gubkin Russian State University of Oil and Gas (65, Leninsky prosp., Moscow, 119296, Russian Federation)

#### ABSTRACT

The simulation flowsheet desulphurization of natural gas through a universal system modeling HYSYS. An analysis of the effectiveness of the proposed and defoamers used in the amine desulfurization of natural gas proposed improvement of the technology used defoaming by replacing foreign defoamer composition for effective defoamer and antifoam.

*Keywords:* chemisorbtion, alkanolamines, modeling, defoaming, defoamer.

#### REFERENCES

1. Lapidus A.L., Golubeva I.A., Zhagfarov F.G. Gazokhimiya [Gaschemistry]. Moscow: Publishing Center State University of Oil and Gas, 2013. 402 p.
2. Chudievich D.A. Sovershenstvovaniye tekhnologii penogasheniya na ustanovkakh aminovoy seroochistki uglevodorodnykh gazov: Dis. k.t.n. [Improving technology in plants defoaming amine desulfurization of hydrocarbon gases. Dis. of Cand. Tech. Sci.], Astrakhan, 2000. 164p.
3. Afanasyev A.I., Stryuchkov V.M. and etc. Tekhnologiya pererabotki sernistogo prirodnogo gaza [Processing Technology sour natural gas]. Moscow: Nedra Publ., 1993. 152 p.
4. Busygina N.V., Busygin I.G. Tekhnologiya pererabotki prirodnogo gaza i gazovogo kondensata [The technology of natural gas and gas condensate]. Orenburg: Gazprompechat Publ., 2002. 432 p.
5. Agayev G.A. Bor'ba s penoobrazovaniyem v protsesse aminovoy ochistki prirodnogo gaza [Fighting in the process of foaming amine treatment of natural gas]. Moscow: VNIIEgazprom Publ., 1979. 33 p.