

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра нефтехимии и техногенной безопасности

**Усовершенствование абсорбционной очистки кислых газов
нефтепереработки**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 431 группы

направления 18.03.01 «Химическая технология»

Института Химии

Ломаева Андрея Александровича

Научный руководитель

д.х.н., профессор _____ Р.И. Кузьмина

Заведующий кафедрой

д.х.н., профессор _____ Р.И. Кузьмина

Введение

Добыча и переработка нефти является сложным процессом, состоящим из огромного комплекса процессов и аппаратов. Несмотря на то, что нефть в современном мире является одним из самых востребованных веществ, которое продолжает технологический процесс и облегчает жизнь людей, нефтяная промышленность несет в себе огромную опасность для окружающей среды на самых разных ее уровнях: вода, воздух, почва и т.д.

Одним из самых важных факторов по отношению к нефтеперерабатывающим заводам является ужесточение экологических требований в связи с рисками для здоровья людей и окружающего нас мира. Именно поэтому с каждым годом системы очистки газовых выбросов поддаются усовершенствованию и представляются проекты по разработке новых систем с повышенной эффективностью.

Среди химических сорбентов наибольшее распространение в отечественной газопереработке получили процессы этаноламиновой очистки. Наиболее широко в качестве абсорбентов применяются моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА). Но в последние годы все больше набирает обороты замена их на наиболее эффективный абсорбент – метилдиэтаноламин (МДЭА), который применяют в качестве абсорбента.

Цель данной квалифицированной работы - определение эффективности перевода системы очистки кислых газов нефтепереработки с моноэтаноламина (МЭА) на метилдиэтаноламин (МДЭА).

Выпускная квалифицированная работа состоит из 49 страниц и содержит следующие главы:

Глава 1 - Литературный обзор;

Глава 2 - Расчетная часть;

Глава 3 - Экономическая часть.

Основное содержание работы.

Процесс аминовой очистки широко применяется в нефтегазовой промышленности. Из химических абсорбентов в огромных масштабах используют алканоламины: амины взаимодействуют с кислыми компонентами газа, образуя сульфиды/гидросульфиды и карбонаты/бикарбонаты. Среди химических абсорбентов наибольшее распространение в отечественной газопереработке получили процессы этаноламиновой очистки. Наиболее широко в качестве абсорбентов применяются моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА). Однако, в последнее время происходит активная замена МЭА и ДЭА на абсорбент, который проявляет более эффективные свойства по сравнению с предыдущими. Этим абсорбентом является – метилдиэтаноламин (МДЭА).

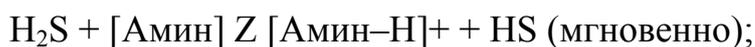
Он имеет низкое давление насыщенных паров, высокую устойчивость к разложению и минимальную коррозионную активность. Относительно высокая селективность МДЭА к H_2S в присутствии CO_2 объясняется меньшей способностью третичных аминов образовывать с диоксидом углерода карбаматы. Необходимым условием обеспечения селективной сорбции H_2S является точный выбор числа тарелок абсорбера и времени контакта газ — МДЭА.

Технологическими преимуществами МДЭА являются:

- меньшая теплота реакции с кислыми газами, что обуславливает снижение расхода пара на процесс очистки
- низкая коррозионная агрессивность
- низкая летучесть, что обеспечивает снижение потерь амина за счет уноса с очищаемым газом, а также существенно меньшая деградация растворов абсорбентов в период эксплуатации;
- меньшее давление паров по сравнению с МЭА;
- реакция МДЭА с кислыми компонентами менее экзотермична по сравнению с другими аминами;
- селективность по отношению к сероводороду, что позволяет глубоко очистить исходный поток от H_2S в присутствии значительных количеств CO_2 с малыми капитальными и эксплуатационными затратами.

За счет замены МЭА на МДЭА, можно достигнуть значительной экономии материальных ресурсов в ходе очистки газа.

Механизм поглощения H_2S , CO_2 и других сернистых компонентов водными растворами аминов представляет собой следующее. Алканоламины, вступают в реакцию с кислыми газами H_2S (CO_2), образуя водорастворимые соли. При этом протекают следующие реакции:



На ПАО «Саратовский НПЗ» используется 15%-ный водный раствор моноэтаноламина (МЭА) в качестве абсорбента на всех блоках очистки газа от сероводорода.

Газ проходит три установки очистки:

- - блок очистки углеводородного газа ЭЛОУ-АВТ-6;
- - блок очистки углеводородного газа секции висбрекинга гудрона;
- - блок очистки водородсодержащего газа и углеводородных газов установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-6.

Со всех трех установок очистки насыщенный раствор МЭА поступает на один блок регенерации.

В рамках расчетных исследований проведено моделирование как существующих режимов работы установок аминной очистки газа от H_2S с использованием абсорбента на основе МЭА, так и режимов работы после перевода указанных установок на работу с абсорбентом на основе МДЭА.

Расчетные исследования осуществлялись в следующей последовательности.

- Моделирование работы массообменных аппаратов (абсорберов и десорбера) с абсорбентом на основе МЭА по отдельности по имеющимся данным.
- Сведение работы всех массообменных аппаратов в единую замкнутую технологическую схему с регенерацией абсорбента и его рециклом.
- Перевод абсорбента на МДЭА и расчет новых технологических режимов в системе замкнутого технологического цикла.

Моделирование проведено для массообменных аппаратов с абсорбентом на основе МЭА в системе замкнутого технологического цикла для двух основных режимов работы.

1) Для режима умеренного поступления H_2S с очищаемыми в абсорберах газами. В этом случае количество H_2S в насыщенном абсорбенте принимается 2,33 % масс., исходя из условий моделирования работы десорбера в соответствие с вводными данными для п. 1.4. Для приведения количества H_2S в насыщенном абсорбенте, поступающем из всех абсорберов, в соответствие с принятым значением, были следующим образом снижены содержания H_2S в абсорберах К-4, К-5 и К-104. В К-4 и К-5 – до 1 % мольн. с уменьшением количества ЦВСГ до 37,05 и 37,3 $nm^3/ч$ соответственно. В К-104 – до 7 % мольн. с сохранением количества очищенного газа. Для краткости указанный режим обозначают индексом "МЭА-1".

2) Для режима интенсивного поступления H_2S с очищаемыми в абсорберах газами. В этом случае количество H_2S в насыщенном абсорбенте принимается по факту исходя из условий моделирования работы абсорберов в соответствие с вводными данными для п. 1.4. Для приведения количества H_2S в регенерированном абсорбенте в соответствие с требуемым значением 3,2 г/л тепловую нагрузку кипятильников десорбера увеличивают до необходимого значения. Для краткости указанный режим обозначают индексом "МЭА-2".

Таблица 1 - Основные результаты расчетов массообменных аппаратов

	Режимы:	МЭА-1	МЭА-1 лето	МЭА-2	МЭА-2 лето
Тепловые нагрузки (Гкал/ч)	В кипятильниках Т-113	3,888 (7,704 т/ч)	3,888 (7,704 т/ч)	4,05 (8,025 т/ч)	4,05 (8,025 т/ч)
	В подогревателях Т-116 и Т-119.	2,017 (3,997 т/ч)	2,014 (3,991 т/ч)	2,019 (4 т/ч)	2,015 (3,993 т/ч)
	В дефлегматоре ВХ-103	0,586	0,57	0,522	0,501
	В холодильнике Т-115	1,505	1,29	1,505	1,291
	В холодильниках Х-8÷10	2,645	2,268	2,645	2,269
Содержание компонентов в очищенных газах (в мольных %)	H ₂ S после К-12	0,011	0,015	0,011	0,015
	CO ₂ после К-12	0,38	0,38	0,38	0,38
	H ₂ S после К-104	0,01	0,013	0,012	0,015
	CO ₂ после К-104	0,015	0,015	0,015	0,015
	H ₂ S после К-4	0,0006	0,0009	0,0107	0,0136
	H ₂ S после К-5	0,0006	0,001	0,0106	0,0132
	H ₂ S после К-7	0,0035	0,0054	0,0034	0,0052
Компоненты в рег. амине (% масс.)	МЭА	10,49	10,5	10,49	10,46
	H ₂ S	0,321	0,32	0,32	0,32
	CO ₂	0,043	0,047	0,036	0,036
Водная подпитка рег. амина (кг/ч)		300,6	459,7	434,6	640,7
Насыщенный амин на подаче в десорбер К-105	Общее количество (т/ч)	83,37	83,24	83,85	83,68
	МЭА (% масс.)	10,3	10,33	10,25	10,23
	H ₂ S (% масс.)	2,33	2,33	3,03	3,03
	CO ₂ (% масс.)	0,09	0,09	0,08	0,08
Степень насыщения абсорбентов (моль H ₂ S/ моль МЭА)	На входе в К-105	0,405	0,4044	0,5306	0,5315
	На выходе из К-4	0,5977	0,5969	0,8974	0,8986
	На выходе из С-14	0,4449	0,4442	0,6249	0,6258
	На выходе из Е-105	0,335	0,3344	0,3649	0,3658

Результаты расчетов моделирования работы массообменных аппаратов с абсорбентом на основе МДЭА в системе замкнутого технологического цикла представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты расчетов моделирования работы массообменных аппаратов с абсорбентом на основе МДЭА в системе замкнутого технологического цикла

	Режимы:	МДЭА-1	МДЭА-1 лето	МДЭА-2	МДЭА-2 лето
Тепловые нагрузки (Гкал/ч)	В кипятильниках Т-113	3,3 (6,539 т/ч)	3,3 (6,539 т/ч)	3,4 (6,737 т/ч)	3,4 (6,737 т/ч)
	В подогревателях Т-116 и Т-119.	1,643 (3,256 т/ч)	1,64 (3,25 т/ч)	1,646 (3,262 т/ч)	1,643 (3,256 т/ч)
	В дефлегматоре ВХ-103	0,559	0,543	0,487	0,464
	В холодильнике Т-115	1,384	1,189	1,383	1,186
	В холодильниках Х-8÷10	2,003	1,721	2,002	1,717
Содержание компонентов в очищенных газах (в мольных %)	H ₂ S после К-12	0,014	0,018	0,013	0,018
	CO ₂ после К-12	0,55	0,52	0,55	0,52
	H ₂ S после К-104	0,0106	0,0132	0,0132	0,0165
	CO ₂ после К-104	0,03	0,027	0,03	0,027
	H ₂ S после К-4	0,0007	0,0009	0,0084	0,0088
	H ₂ S после К-5	0,0008	0,001	0,0089	0,0093
	H ₂ S после К-7	0,0034	0,0047	0,0033	0,0047
Компоненты в рег. амине (% масс.)	МДЭА	31	31	31	31
	H ₂ S	0,146	0,144	0,143	0,143
	CO ₂	0	0	0	0
Водная подпитка рег. амина (кг/ч)		307,4	458	405,8	584
Насыщенный амин на подаче десорбер К-105	Общее количество (т/ч)	74,14	74,02	74,66	74,52
	МДЭА (% масс.)	30,4	30,45	30,19	30,24
	H ₂ S (% масс.)	2,41	2,41	3,2	3,2
	CO ₂ (% масс.)	0,02	0,03	0,02	0,03
Степень насыщения абсорбентов (моль H ₂ S/ моль МДЭА)	На входе в К-105	0,2768	0,2764	0,3704	0,3702
	На выходе из К-4	0,473	0,407	0,624	0,6238
	На выходе из С-14	0,3289	0,3286	0,4767	0,4735
	На выходе из Е-105	0,2013	0,2009	0,2208	0,2206

Главным преимуществом от замены МЭА на МДЭА в абсорбенте на установках аминной очистки является снижение тепловых нагрузок в

теплообменных аппаратах: кипятильниках (ребойлерах), подогревателях насыщенного абсорбента, холодильниках регенерированного абсорбента, дефлегматоре десорбера. Результатом снижения тепловых нагрузок является снижение таких энергоносителей, как пар (в кипятильниках и подогревателях), обратная вода (в холодильниках водяного охлаждения), электроэнергии (в холодильниках воздушного охлаждения). Количественные показатели снижения тепловых нагрузок для аналогичных режимов работы на абсорбентах на основе МДЭА по сравнению с абсорбентами на основе МЭА приведены ниже в таблице 3

Таблица 3 - Сравнение параметров работы массообменных аппаратов с абсорбентами на основе МДЭА и МЭА

Режимы:	МДЭА-1 к МЭА-1	Летние МДЭА-1 к МЭА-1	МДЭА-2 к МЭА-2	Летние МДЭА-2 к МЭА-2
В кипятильниках Т-113 (Гкал/ч).	0,588 (на 15,1%)	0,588 (на 15,1%)	0,65 (на 16%)	0,65 (на 16%)
В подогревателях Т-116 и Т-119 (Гкал/ч).	0,374 (на 18,5%)	0,374 (на 18,6%)	0,373 (на 18,5%)	0,372 (на 18,5%)
Суммарно в кипятильниках и подогревателях (Гкал/ч).	0,962 (на 16,3%)	0,962 (на 16,3%)	1,023 (на 16,85%)	1,022 (на 16,85%)
В дефлегматоре ВХ-103 (Гкал/ч).	0,027 (на 4,6%)	0,027 (на 4,7%)	0,035 (на 6,7%)	0,037 (на 7,4%)
В холодильнике Т-115 (Гкал/ч).	0,121 (на 8%)	0,101 (на 7,1%)	0,122 (на 8,1%)	0,105 (на 8,1%)
В холодильниках Х-8÷10 (Гкал/ч).	0,642 (на 24,3%)	0,547 (на 24,1%)	0,643 (на 24,3%)	0,552 (на 24,3%)

Срок окупаемости затрат на внедрение мероприятия при замене МЭА на МДЭА составляет 1, 49 года. При замене МЭА на МДЭА снижение затрат составит 7 342 228 руб. в год.

При замене рекуператора Т-114 снижение затрат составит 6 735 737 руб. в год. Срок окупаемости затрат на внедрение мероприятия при замене рекуператора Т-114 составляет 1, 19 года.

При замене МЭА на МДЭА и замене Т-114 снижение затрат составит 14 077 966 руб. в год. Срок окупаемости затрат на внедрение мероприятия при замене МЭА на МДЭА и одновременной замене рекуператора Т-114 составляет 1,34 года.

Заключение

1. Проведен сравнительный технологический анализ работы массообменных аппаратов с абсорбентом на основе МЭА и МДЭА в системе замкнутого технологического цикла.

2. Общее количество циркулирующего регенерированного раствора МДЭА снижается до 72,7 т/ч, или на 11,2% по сравнению с количеством циркулирующего раствора МЭА (81,9 т/ч). Указанное уменьшение достигнуто снижением количества орошения тарельчатых абсорберов установки Л-24-6.

3. Экономическая оценка замены раствора моноэтаноламина на раствор метилдиэтанолamina в системе аминной очистки газов является экономически выгодной. Несмотря на относительно большой срок окупаемости мероприятий по модернизации системы очистки (от 1,19 до 1,49 года), экономия ресурсов от внедрения мероприятий позволит сократить, в дальнейшем, расходы на очистку газов более чем 14 млн. рублей в год.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Очистка газов от кислых компонентов / И. М. Мухаметгалиев [и др]. // Вестник Казанского технологического университета. 2017. № 3. С. 54-59.
2. Кобилов, А. Б. Механизм поглощения H_2S , CO_2 и других сернистых компонентов водными растворами аминов / А. Б. Кобилов, М. Я. Хужжиев // Вопросы науки и образования. -2017. -№ 11 (12). -С. 25-26.
3. Коренченко, О. В. Эффективность применения метилдиэтанолamina в процессе аминовой очистки газов / О. В. Коренченко, М. Д. Харламова // МНИЖ. -2017. -№ 2-2 (56). -С. 94-98.
4. Технологический регламент установки ЭЛОУ-АВТ-6 ТР № 5766646-01-2010, 2010.- 261с.
5. Технологический регламент установки Л-24-6 ТР 05766646-02-12, 2012.- 210 с.
6. Технологический регламент установки получения элементарной серы цеха № 4 ТР 05766646-08-2011, 2011. – 176с.
7. Технологический регламент установки секции висбрекинга гудрона установки ЭЛОУ-АВТ-6 ТР № 05766646-07-2011, 2011.-246с.