

УДК 665.632.974.5:547.435

ЭКСПРЕСС-МЕТОД ПОДБОРА СЕЛЕКТИВНОГО АБСОРБЕНТА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕРООЧИСТКИ

A PROMPT METHOD FOR SELECTION OF ABSORBENT FOR HYDROGEN SULFIDE PURIFYING PROCESSES

Л.Л. Ганижева
Д.Б. Пономаренко
Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар
set@id-yug.com

L.L. Ganizheva
D.B. Ponomarenko
Kuban State Technological University,
Russia, Krasnodar
set@id-yug.com

Аннотация. Изучение селективных свойств перспективных поглотителей проводят, как правило, в пленочных, насадочных или тарельчатых абсорберах. Такой подход помогает узнать, как влияет природа абсорбента, а также конструктивные особенности аппаратов и параметры их работы на эффективность процесса. Однако весьма важной представляется оценка абсорбционных свойств поглотителей до проведения подробных испытаний на пилотных установках и в производстве. Поэтому предварительная оценка селективных свойств абсорбентов на небольшой лабораторной установке позволит сберечь время, резко снизит затраты, а также не приведет к заметному загрязнению окружающей среды. В настоящей работе предложен экспресс-метод оценки селективных свойств жидких поглотителей. С его помощью подтверждена высокая эффективность применяемого в промышленности раствора МДЭА и предложен к применению новый перспективный абсорбент.

Annotation. Selective properties of perspective absorbents are studied at different kinds of absorbers. These absorbers are wall, packed and tray ones. Such method of approach to the matter helps to learn the way which absorbent character and the apparatus design and working parameters influence on absorptive process efficiency. Nevertheless the appreciation of absorptive properties before hard pilot-scale and industrial testing are of grate importance. A preliminary determination of absorbent selective properties with the help of small-scale laboratory equipment would save time and investments and prevent environment from appreciable soiling. The work presents a prompt method of absorbent selective properties appreciation. With the use of the method high efficiency of MDEA solution was confirmed and a new perspective absorbent was proposed also.

Ключевые слова: абсорбция; абсорбционные свойства; селективность; перспективный абсорбент.

Keywords: absorption; absorptive properties; selectivity; perspective absorbent.

В промышленности основными процессами извлечения сероводорода и диоксида углерода из природного и нефтяного газа являются процессы абсорбции. При этом используются растворы химических поглотителей, жидкие физические поглотители, а также их сочетания. Широко известны такие процессы, как Бенфилд, Селексол, Сульфинол. Однако поиск новых абсорбентов продолжается [1–3], и основное внимание уделяется их способности к селективному извлечению сероводорода.

В настоящей работе предложен экспресс-метод оценки избирательных свойств различных поглотителей. Проведен ряд измерений, направленных на подбор селективных к сероводороду абсорбентов.

В основу измерений положен способ определения количества кислого газа, поглощаемого пробой абсорбента из закрытой системы, имеющей постоянный объем. В систему входит реакционная ячейка, где происходит химическое взаимодействие газа с жидким поглотителем, и емкость, предназначенная для подпитки реактора кислым газом. На газовой линии, соединяющей питающую емкость с ячейкой, установлен регулятор давления, который поддерживает заданное значение давления в ячейке.

В начале работы в реакционную ячейку загружается проба абсорбента, ячейка вакуумируется, а в питающую емкость закачивается кислый газ. После того, как будет открыт вентиль, соединяющий обе емкости, начинается активное поглощение газа жидким сорбентом, в результате чего давление в питающей емкости будет падать. Определяя по образцовому манометру (класс точности 0,4) величину падения давле-

ния в разные моменты времени, можно рассчитать количество поглощенного газа и построить графическую зависимость степени насыщения абсорбента во времени.

Формула для расчета количества поглощенного газа основана на использовании уравнения Клапейрона-Менделеева и имеет вид:

$$n(t) = V(P_n/Z_n - P_t/Z_t)/RT, \quad (1)$$

где $n(t)$ – количество молей кислого газа, поглощенного к моменту времени t ; V – объем питающей емкости, м^3 ; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{град})$; T – температура в реакционной ячейке, $^\circ\text{K}$; P – давление, Па; Z – коэффициент сжимаемости газа (рассчитывался по уравнению Ли-Кеслера [4]); n, t – индексы, относящиеся к начальному и произвольному моментам времени контактирования газа и жидкости.

Для определения, насколько лучше сероводород сорбируется исследуемым поглотителем, чем углекислый газ, эксперимент по абсорбции проводили для каждого газа по отдельности. Затем рассчитывали количества поглощенных газов для одного и того же момента времени по формуле (1), а селективность определяли по формуле

$$S(t) = ns/nc, \quad (2)$$

где ns, nc – количества молей сероводорода и углекислого газа, поглощенных к моменту времени t .

После обработки экспериментальных данных по уравнениям (1) и (2), получали кривые зависимости селективности от времени.

Схема установки, созданной для реализации разработанной методики, приведена на рисунке 1. Установка состоит из двух симметричных частей. Одна часть предназначена для измерения падения давления сероводорода, другая – для измерения падения давления углекислого газа.

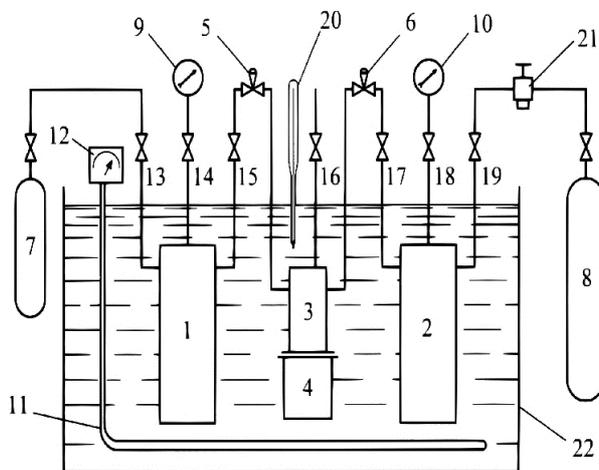


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки:

1, 2 – питающие емкости; 3 – реактор; 4 – магнитная мешалка; 5, 6 – регуляторы давления; 7 – баллон с сероводородом; 8 – баллон с углекислым газом; 9, 10 – образцовые манометры; 11 – нагреватель; 12 – терморегулятор; 13–19 – вентили тонкой регулировки; 20 – термометр; 21 – редуктор; 22 – термостат

Реакционная ячейка 3 совместно с питающими емкостями 1 и 2 термостатируется. Магнитная мешалка 4 с частотой вращения 90 об/мин применялась для того, чтобы снизить влияние диффузии и теплового эффекта реакции на скорость протекания абсорбции.

Измерения проводились при давлении в реакционной ячейке, равном 300 кПа и температуре $40 \text{ }^\circ\text{C}$. В качестве сорбентов использовались как индивидуальные химические вещества, так и композиции веществ. Во всех опытах объем пробы абсорбента принимался равным 30 мл . Абсолютное давление в вакуумированной ячейке состав-

ляло $4 \pm 0,7$ кПа. Более глубокое вакуумирование не применяли, чтобы не допустить потерь легкокипящих компонентов в изучаемых смесях.

В проведенных опытах исследована поглотительная способность 8-ми поглотителей. Были испытаны:

- 100 %-ный метилдиэтаноламин (МДЭА);
- 90 %-ный водный раствор МДЭА;
- 3 м водный раствор МДЭА;
- диметилимидазолидин-2-он (ДМИ), с содержанием воды 0,7 %, 5 % и 10 % масс.;
- тройная смесь состава 33 % МДЭА, 62 % ДЭГ (диэтиленгликоль), 5 % воды;
- тройная смесь состава 35 % МДЭА, 30 % ДЭГ, 35 % воды.

Как видно, основными действующими веществами изучавшихся смесей являются МДЭА и ДМИ. Именно они, как следует из литературных данных, позволяют придать поглотителям, приготовленным на их основе, высокие селективные свойства. В состав изучаемых смесей был введен ДЭГ, так как это вещество применяется в процессах очистки с целью дополнительной осушки газа. Композиции, включающие концентрированные растворы МДЭА и ДЭГ, представляли собой высоковязкие смеси, остальные композиции обладали умеренной вязкостью.

Полученные экспериментальные данные и результаты их обработки приведены на рисунках 2–4.

На рисунке 2 показаны кривые скорости насыщения пробы абсорбента сероводородом для различных композиций поглотителей. Видно, что скорость абсорбции тем выше, чем меньше он разбавлен водой, однако 3 М раствор МДЭА поглощает больше сероводорода, чем 90 %-ный водный раствор ДМИ. Кривые, полученные для смесей с МДЭА, проходят ниже кривых, полученных для растворов ДМИ, однако абсорбционная способность чистого МДЭА выше, чем у 90 %-ного раствора ДМИ.

Трехкомпонентные композиции, согласно эксперименту, обнаруживают самые низкие абсорбционные характеристики, что может быть отчасти объяснено их высокой вязкостью (порядка $0,03 \text{ Па}\cdot\text{с}$), препятствующей процессу массопередачи на диффузионном уровне. Однако основное объяснение снижению абсорбционной способности тройных смесей следует, видимо, искать в наличии ДЭГ, который, не связывая сероводород химически, затрудняет его взаимодействие с МДЭА. Действительно, чистый МДЭА и его 90 %-ный водный раствор обладают большей вязкостью, чем рассмотренные тройные смеси, но проявляют более высокую абсорбционную способность.

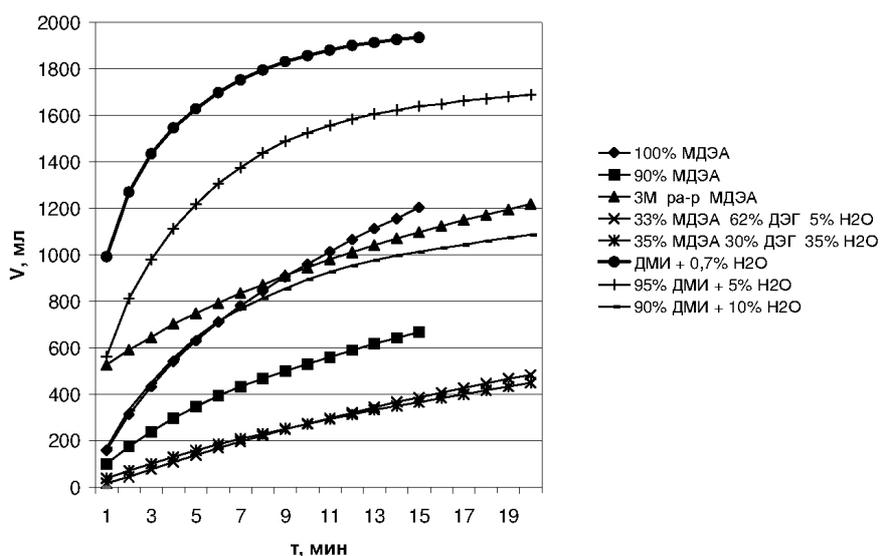


Рисунок 2 – Зависимость объема абсорбированного сероводорода от времени при 40 град и 300 кПа для композиций поглотителей

Для всех композиций с малой вязкостью характерна высокая скорость поглощения сероводорода в начальные моменты времени. Скорость абсорбции растет быстро и плавно. Исключением является 3М раствор МДЭА. Для него скорость поглощения нарастает скачкообразно в первые секунды взаимодействия с газом, что обнаруживается по резкому падению давления на образцовом манометре. Как показывает расчет, уже через 12 секунд после пуска сероводорода в реакционную ячейку количество газа, поглощенного пробой, достигает 467 мл. В дальнейшем происходит плавное изменение количества сорбированного сероводорода во времени.

На рисунке 3 приведены кривые абсорбции диоксида углерода. Заметно, что относительное расположение кривых для композиций, использующих ДМИ, практически повторяет поведение аналогичных кривых на предыдущем рисунке, однако ко времени окончания опыта объемы поглощенного диоксида оказываются на порядок меньше, чем сероводорода.

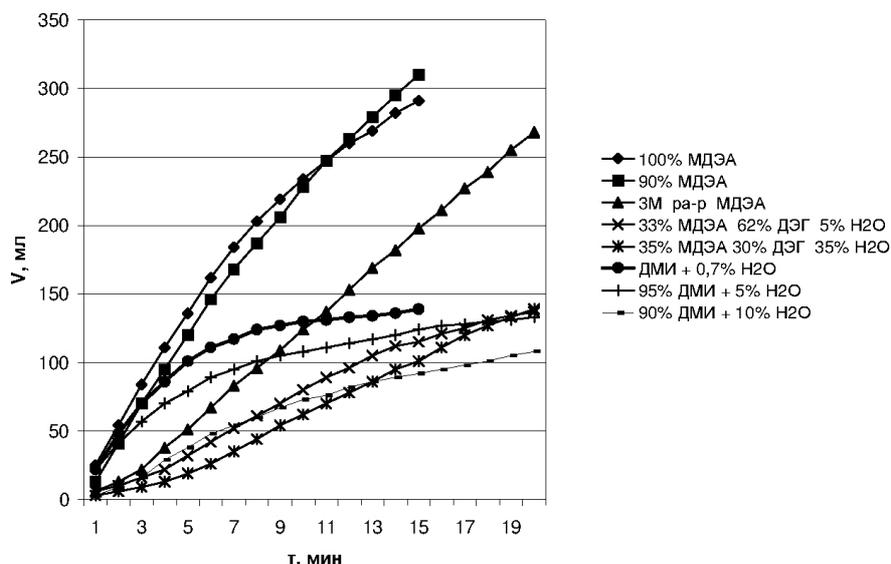


Рисунок 3 – Зависимость объема абсорбированного диоксида углерода от времени при 40 град и 300 кПа для композиций поглотителей

Смеси на основе МДЭА обнаруживают хорошую способность к абсорбции CO_2 , если в их составе не содержится ДЭГ, и плохо поглощают этот газ в противном случае. Такое поведение тройных смесей может быть объяснено сложным механизмом абсорбции углекислого газа при наличии ДЭГ.

Переходя к анализу поведения кривых селективности (рис. 4, 5), необходимо подчеркнуть, что по своей сути они являются зависимостями, отображающими отношение скоростей поглощения H_2S и CO_2 во времени. Для чистого МДЭА и его 90 %-ного водного раствора зависимость относительной селективности от времени представлена ниспадающими асимптотическими кривыми (рис. 4). На начальном участке селективность этих абсорбентов велика, что объясняется высокой скоростью поглощения сероводорода и значительно меньшей скоростью абсорбции углекислого газа. С течением времени интенсивность абсорбции H_2S снижается более значительно, чем скорость поглощения CO_2 , и селективность падает.

Поведение кривых селективности для тройных смесей имеет более сложный характер, что вызвано различным темпом изменения скоростей абсорбции исследованных газов. Так для тройной смеси, имеющей состав 33 % МДЭА, 62 % ДЭГ и 5 % H_2O , неравномерность скоростей поглощения газов приводит к появлению максимума на кривой селективности. Тройная смесь с меньшим содержанием ДЭГ обладает гораздо большей селективностью.

Очень высокие селективности показывает 3М водный раствор МДЭА и абсорбенты на основе ДМИ (рис. 5). Крутизна всех кривых в начальный период времени обу-

словлена высокими скоростями абсорбции сероводорода. Отмеченный ранее резкий скачок скорости поглощения H_2S трехмолярным раствором МДЭА в начальный момент их взаимодействия объясняет наивысшую селективность этого абсорбента в первые секунды процесса.

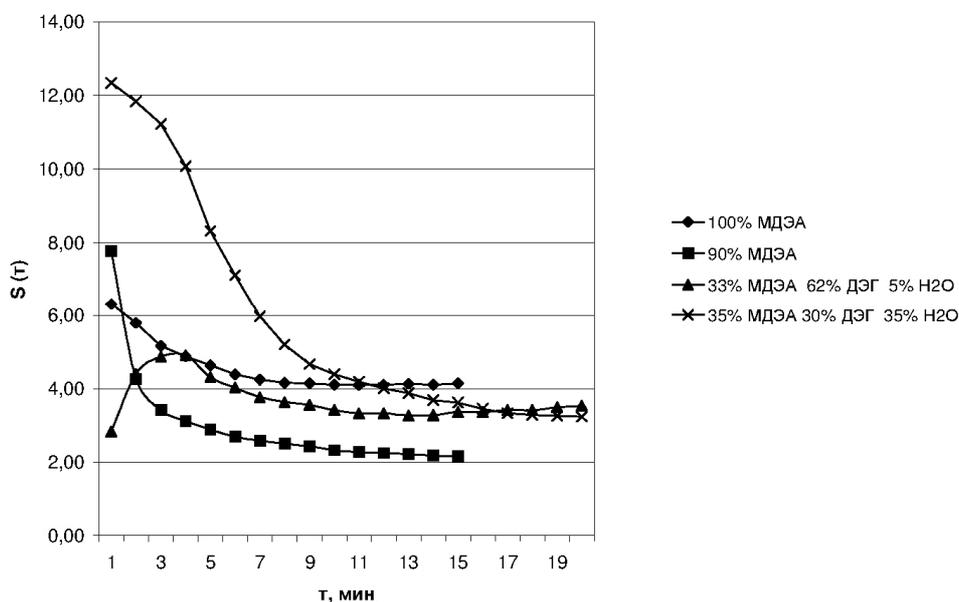


Рисунок 4 – Зависимость селективности от времени при 40 град и 300 кПа для абсорбентов на основе МДЭА

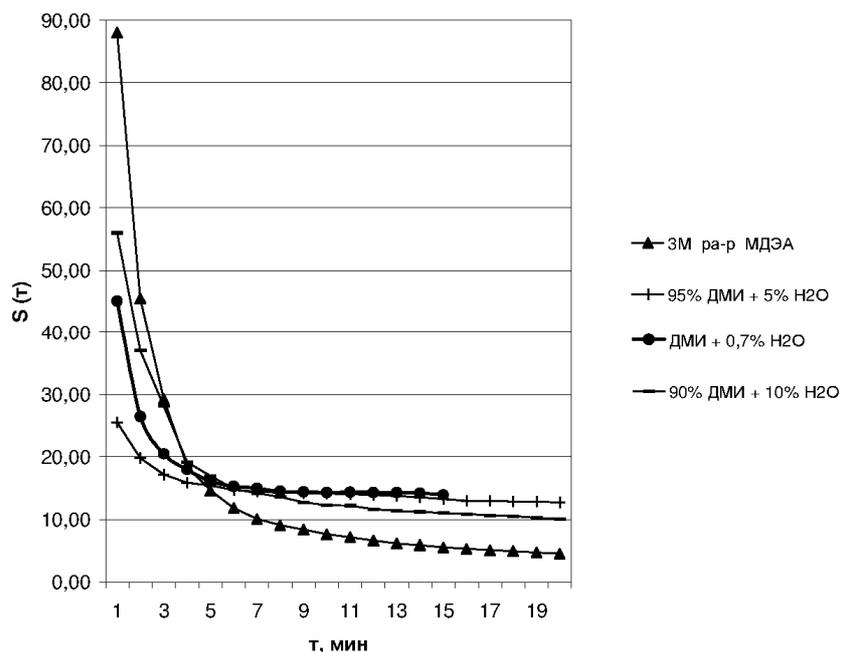


Рисунок 5 – Зависимость селективности от времени при 40 град и 300 кПа для абсорбентов на основе ДМИ

По мере насыщения абсорбента кислым газом происходит перераспределение соотношения скоростей абсорбции и через 7–8 минут наивысшую селективность показывает ДМИ с содержанием воды 0,7 % масс.

Учитывая то, что время пребывания жидкого поглотителя на контактном устройстве абсорбера не превышает 3-х минут, самыми важными представляются данные, полученные за эти первые минуты. И в этом случае предлагаемый экспресс-метод

подтверждает наивысшую селективность 3 м раствора МДЭА по сравнению с остальными композициями абсорбентов (рис. 5).

Если средневзвешенную по времени селективность определить, как интегральную, то очевидно, что она будет тем выше, чем больше площадь под кривой селективности. Из рис. 5 следует, что интегральная селективность падает с ростом концентрации воды в растворах ДМИ.

Полученные результаты показывают, что разработанный метод экспресс – анализа селективных свойств различных поглотителей подтвердил наивысшую селективную способность у применяемого в промышленности 3 м раствора МДЭА и позволил сделать вывод о перспективности композиций, использующих ДМИ. Именно их можно рекомендовать для дальнейших исследований в качестве новых промышленных абсорбентов.

Для проверки сходимости разработанного метода эксперимент по абсорбции сероводорода композициями на основе ДМИ был повторен трижды. Оказалось, что максимальный разброс полученных экспериментальных точек не превышает 5 % относительно среднего, то есть наблюдается хорошая повторяемость результатов. Относительная ошибка в определении количества поглощенного газа, вызванная неточностью приборов не превышает 2 %.

Таким образом, предложенный способ предварительного исследования селективности поглощения кислых газов обеспечивает сходимость и требуемую точность измерений. Результаты эксперимента могут быть наглядно представлены в графическом виде, что позволяет достаточно просто осуществить выбор наиболее селективного абсорбента.

Литература:

1. Mandal B.P., Biswas A.K. and Bandyopadhyay S.S. Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol // Separation and Purification Technology. – 2004. – V. 35. – Is.3. – P.191–202.
2. Jian-Gang Lu, You-Fei Zheng, Du-Liang He. Selective absorption of H₂S from gas mixtures into aqueous solutions of blended amines of methyldiethanolamine and 2-tertiarybutylamino-2-ethoxyethanol in a packed column // Separation and Purification Technology. – 2006. – V. 52. – Is. 2. – P. 209–217.
3. Hamid Reza Godini and Dariush Mowla. Selectivity study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds // Chemical Engineering Research and Design. – 2008. – V. 86. – Is. 4. – P. 401–409.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л. : Химия, 1982. – 592 с.

References:

1. Mandal B.P., Biswas A.K. and Bandyopadhyay S.S. Selective absorption of H₂S from gas streams containing H₂S and CO₂ into aqueous solutions of N-methyldiethanolamine and 2-amino-2-methyl-1-propanol // Separation and Purification Technology. – 2004. – V. 35. – Is.3. – P.191–202.
2. Jian-Gang Lu, You-Fei Zheng, Du-Liang He. Selective absorption of H₂S from gas mixtures into aqueous solutions of blended amines of methyldiethanolamine and 2-tertiarybutylamino-2-ethoxyethanol in a packed column // Separation and Purification Technology. – 2006. – V. 52. – Is. 2. – P. 209–217.
3. Hamid Reza Godini and Dariush Mowla. Selectivity study of H₂S and CO₂ absorption from gaseous mixtures by MEA in packed beds // Chemical Engineering Research and Design. – 2008. – V. 86. – Is. 4. – P. 401–409.
4. Rid R., Prausnic J, Shervud T. The properties of gases and liquids. – L. : Chemistry, 1982. – 592 p.