

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2527232

СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Патентообладатель(ли): *Открытое акционерное общество
"Севернефтегазпром" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012156662

Приоритет изобретения **26 декабря 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Российской Федерации **07 июля 2014 г.**

Срок действия патента истекает **26 декабря 2032 г.**

*И.о. руководителя Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Л.Л. Кирий





ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

B01D 53/26 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: действует (последнее изменение статуса: 17.08.2018)
Пошлина: учтена за 7 год с 27.12.2018 по 26.12.2019

(21)(22) Заявка: 2012156662/05, 26.12.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.12.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.12.2012

(45) Опубликовано: 27.08.2014 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2446002 C1, 27.03.2012. RU
2307699 C2, 10.10.2007. RU 2128640 C1,
10.04.1999. FR 2754736 B1, 08.01.1999

Адрес для переписки:

629300, Ямало-Ненецкий автономный
округ, г. Новый Уренгой, а/я 1130, ОАО
"Севернефтегазпром", Генеральному
директору Цыганкову Станиславу
Евгеньевичу

(72) Автор(ы):

Цыганков Станислав Евгеньевич (RU),
Сорокин Анатолий Александрович (RU),
Касьяненко Андрей Александрович (RU),
Балько Роман Валерьевич (RU),
Ерзикова Елена Владимировна (RU),
Недзюк Сергей Петрович (RU),
Остроухов Сергей Николаевич (RU),
Зольников Андрей Анатольевич (RU),
Савенков Сергей Александрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Открытое акционерное общество
"Севернефтегазпром" (RU)

(54) СПОСОБ РЕГЕНЕРАЦИИ ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к газовой промышленности и может быть использовано для промысловой регенерации насыщенного раствора триэтиленгликоля, который используют в качестве абсорбента для извлечения водяных паров из газа в установках осушки природных газов. Способ регенерации триэтиленгликоля включает поглощение им влаги из газового потока в абсорбере, отгонку воды из насыщенного влагой триэтиленгликоля в выпарной колонне, удаление из него углеводородов путем экстрагирования абсорбента водой и дополнительной обработкой коагулянтами и флокулянтами, причем в качестве коагулянта применяют гидроксохлорид алюминия, или сульфат алюминия, или оксид алюминия, последующий отстой водной смеси без подогрева в течение нескольких суток до полного расслоения, слив очищенного слоя

водно-гликолевого раствора, его фильтрацию и направление на термическую регенерацию путем добавления в поток циркулирующего абсорбента. Изобретение обеспечивает повышение эффективности очистки триэтиленгликоля, сокращение производственных затрат и улучшение показателей экологической безопасности. 1 з.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 7 пр.

Изобретение относится к газовой промышленности и может быть использовано для промысловой регенерации насыщенного раствора триэтиленгликоля, который используют в качестве абсорбента для извлечения водяных паров из газа в установках осушки природных газов.

В процессе абсорбционной осушки природного газа перед его транспортированием из районов Крайнего Севера для снижения точки росы и предупреждения гидратообразования в промысловых коммуникациях и магистральном газопроводе при низких температурах используют абсорбент влаги триэтиленгликоль (ТЭГ). После цикла поглощения влаги из газового потока насыщенный влагой триэтиленгликоль с содержанием минеральных солей, примесей углеводородов подвергают очистке и возвращают регенерированный абсорбент на осушку природного газа. Проблема очистки триэтиленгликоля является типичным примером утилизации и рекуперации отходов в химической технологии.

Известен способ регенерации насыщенного раствора абсорбента - триэтиленгликоля (патент РФ №2307699), в котором при регенерации его нагревают до температуры 207-215°C, а не более 30% регенерированного раствора триэтиленгликоля подают на очистку от примесей и нагревают в печи установки очистки от примесей до температуры 207-225°C, после чего очищенный от примесей раствор триэтиленгликоля направляют на установку осушки газа.

Недостатком указанного способа является то, что нагрев раствора триэтиленгликоля до 207-225°C в печи установки очистки от других примесей не может полностью восстановить падающую влагопоглощающую способность абсорбента.

Известен способ очистки гликолевого раствора (патент РФ №2128640) на основе одного или нескольких гликолей, содержащего в качестве примесей соли и углеводороды. Способ заключается в том, что к гликолевому раствору добавляют воду в таком количестве, который приводит к расслоению фаз на водно-гликолевый и углеводородный слой при атмосферном давлении и температуре 5-50°C. В дальнейшем водно-гликолевый слой подвергают обессоливающей обработке.

Однако триэтиленгликоль обладает свойством селективно поглощать из потока природного газа и накапливать в себе ароматические углеводороды, что приводит к нарастающему снижению его сорбционной емкости по воде и старению дорогостоящего абсорбента.

Известен способ промысловой регенерации триэтиленгликоля (патент РФ №2446002), включающий поглощение им влаги из газового потока в абсорбере, отгонку воды из насыщенного влагой триэтиленгликоля в выпарной колонне и возврат регенерированного абсорбента на осушку природного газа. Причем удаление из насыщенного влагой триэтиленгликоля ароматических углеводородов осуществляют путем экстрагирования его водой из отработанной темной смеси. Экстрагирование триэтиленгликоля водой проводят при интенсивном перемешивании отработанной смеси, подогретой до 45-65°C, с последующим ее отстаем без подогрева в течение нескольких суток до полного расслоения на верхний темно-коричневый слой раствора смол и продуктов термической деструкции триэтиленгликоля в жидких ароматических углеводородах, средний осветленный слой разбавленного водного раствора триэтиленгликоля и нижний черный слой тонкодисперсной суспензии твердых высокомолекулярных углеводородов. Затем фильтруют средний осветленный слой разбавленного водного раствора триэтиленгликоля до начала потемнения фильтрата и всплытия на его поверхность темно-коричневой пленки ароматических углеводородов.

После этого очищенный от твердых примесей разбавленный водный раствор триэтиленгликоля постепенно вводят в поток насыщенного влагой триэтиленгликоля, идущего из абсорбера в выпарную колонну на отгонку воды. Тем самым завершают промысловую регенерацию триэтиленгликоля и возвращают его в абсорбер на осушку природного газа.

Недостатком известного способа является то, что при нагревании водно-гликолевой смеси до температуры 45-65°C значительно ускоряется экстракция ароматических (полициклических) углеводородов в водно-гликолевый слой, который окрашивается при этом в интенсивный коричневый цвет. Другим недостатком указанного способа является низкая скорость коагуляции и, как следствие, длительный (до нескольких месяцев) период расслоения раствора.

Задачей заявляемого изобретения является увеличение скорости коагуляции до нескольких часов, повышение эффективности очистки триэтиленгликоля от тяжелых углеводородов и снижение затрат на осушку природного газа.

Технический результат от использования предлагаемого способа заключается в получении регенерированного триэтиленгликоля с очень низким содержанием как воды, так и солей, что позволяет вновь использовать его в технологии осушки природного газа. Кроме того, повышается надежность эксплуатации технологического оборудования и снижаются эксплуатационные затраты за счет снижения коррозионной опасности, сокращения производственных затрат на добычу газа, предотвращения утилизации отработанного ТЭГ с улучшением показателей экологической безопасности от воздействия на окружающую среду.

Для достижения этого технического результата в известном способе регенерации триэтиленгликоля, включающем поглощение им влаги из газового потока в абсорбере, отгонку воды из насыщенного влагой триэтиленгликоля в выпарной колонне, удаление из насыщенного влагой триэтиленгликоля ароматических углеводородов путем экстрагирования его водой, последующий его отстой без подогрева в течение нескольких суток до полного расслоения, слив очищенного слоя водно-гликолевого раствора, его фильтрацию и направление на термическую регенерацию путем добавления в поток циркулирующего абсорбента, согласно изобретению обработку триэтиленгликоля, содержащего углеводороды в растворенном и/или эмульгированном состоянии, осуществляют с добавлением коагулянтов очистки воды и флокулянтов, причем в качестве коагулянта применяют гидроксохлорид алюминия, или сульфат алюминия, или оксид алюминия в количестве 0,03-1% масс., а флокулянт используют в количестве не более 0,002% масс., кроме того, дополнительно проводят очистку осветленного слоя водно-гликолевого раствора активированным углем при температуре 20-80°C.

Способ осуществляют с помощью оборудования, изображенного на чертеже, следующим образом (на примере опробования способа на Южно-Русском нефтегазовом месторождении ОАО «Севернефтегазпром»).

В емкость (1) для хранения триэтиленгликоля объемом 100 м³ через смотровой люк-лаз (2) подают 61 м³ воды, затем с помощью насоса (3) подают 25 м³ отработанного триэтиленгликоля, с содержанием воды около 9% масс. Далее закрывают электроприводную задвижку (4) и перемешивают смесь циркуляционным насосом (3) в емкости (1) в течение суток через перфорированную линию (5). После этого добавляют 30 кг (0,03% масс.) коагулянта марки «Аква-аурат-30» (гидроксохлорид алюминия) и 0,02 кг (0,00002% масс.) флокулянта марки «Praestol-650TR». Через две недели нижний углеводородный слой сливают через дренажную линию (6) в донной части емкости (1) в дренажную емкость (7), а верхний осветленный слой направляют на выпаривание путем добавления в поток циркулирующего абсорбента. Для этого открывают электроприводную задвижку (4) и закрывают электроприводную задвижку (8), при этом очищенный водно-гликолевый раствор насосом (3) подают по

нагнетательному трубопроводу (9) через расходомер (10) с расходом 0,370 м³/час в блок фильтрации и магнитной обработки, состоящей из угольного фильтра (11), двух патронных фильтров (12, 13) (один фильтр в работе, второй в резерве) и аппаратов магнитной обработки (14). После фильтрации водно-гликолевый раствор поступает в трубное пространство рекуперативного теплообменника (15), где нагревается до температуры 98°C, далее направляется в блок огневой регенерации (16), где при температуре 182-185°C и атмосферном давлении происходит выпаривание воды и метанола из водно-гликолевого раствора. Регенерированный гликоль из блока огневой регенерации (16) горячим насосом (17) прокачивают через межтрубное пространство рекуперативных теплообменников (15) и (18), где охлаждают до температуры 33-35°C, отдавая тепло насыщенному гликолю, и далее поступает в расходную емкость (19). Из расходной емкости (19) регенерированный гликоль забирают высоконапорным насосом (20) и подают в абсорберы установки осушки газа (21).

Кроме того, проводились лабораторные исследования по очистке отработанного триэтиленгликоля с использованием в качестве коагулянта гидроксохлорида алюминия, оксида алюминия и сульфата алюминия.

Пример 1. В стеклянную делительную воронку объемом 250 мл вносят 150 мл воды с растворенным в ней гидроксохлоридом алюминия марки «Аква-аурат-30» в количестве 0,27 г (0,13% масс., в пересчете на массу всего раствора), добавляют 0,0002 г (0,0001% масс.) флокулянта и 50 мл отработанного триэтиленгликоля с содержанием воды около 9% масс. Смесь перемешивают и дают отстояться. Через 3 часа сливают нижний осветленный слой, содержащий небольшое количество хлопьев, через один бумажный фильтр «красная лента». Цветность этого водно-гликолевого слоя составляет 2,5 ед. ЦНТ, содержание воды 73% масс. Верхний углеводородный слой составляет 5,6% об. (14 мл). В осветленный слой добавляют активированный уголь марки «БАУ-А» в количестве 0,8 г (0,4% масс.) и выдерживают при температуре 50°C в течение 30 минут, а затем отфильтровывают через бумажный фильтр. Цветность раствора при этом снижается с 2,5 до 1,7 ед. ЦНТ. Воду из водно-гликолевого раствора удаляют путем азеотропной перегонки с бензолом или выпариванием на водяной бане. В результате получают раствор триэтиленгликоля с массовой концентрацией воды около 24% и цветностью 3,5 ед. ЦНТ.

Если очистку активированным углем проводить при температуре 50°C в течение 6 часов, то цветность раствора при этом снижается с 2,5 до 0,5 ед. ЦНТ. После азеотропной перегонки с бензолом или выпариванием на водяной бане получают раствор триэтиленгликоля с массовой концентрацией воды около 24% и цветностью 2,0 ед. ЦНТ.

Пример 2. В стеклянную делительную воронку объемом 250 мл вносят 150 мл воды с растворенным в ней гидроксохлоридом алюминия марки «РАХ-18» в количестве 2,0 мл (0,8% об. в пересчете на объем всего раствора), добавляют 50 мл отработанного триэтиленгликоля с содержанием воды около 9% масс. Смесь перемешивают и дают отстояться. Через 1,5 часа сливают нижний осветленный слой, содержащий небольшое количество хлопьев, через один бумажный фильтр «красная лента». Цветность этого водно-гликолевого слоя составляет 2,5 ед. ЦНТ, содержание воды 70% масс. Верхний углеводородный слой составляет 5,6% об. (14 мл). В осветленный слой добавляют активированный уголь марки «БАУ-А» в количестве 1,6 г (0,8% масс.) и выдерживают при температуре 70°C в течение 5 часов, а затем отфильтровывают через бумажный фильтр. Цветность раствора при этом снижается с 2,5 до 0,2 ед. ЦНТ, содержание воды 56% масс. Воду из водно-гликолевого раствора удаляют путем выпаривания на водяной бане. В результате получают раствор триэтиленгликоля с массовой концентрацией воды около 24% и цветностью 1,0 ед. ЦНТ.

Сравнивая примеры 1 и 2, можно сказать, что применение флокулянта позволяет уменьшить количество коагулянта для очистки.

Пример 3. В стеклянную делительную воронку объемом 250 мл вносят 150 мл воды с растворенным в ней оксидом алюминия в количестве 1 г (0,5% масс. в пересчете на объем всего раствора), добавляют 0,0002 г (0,0001% масс.) флокулянта и 50 мл отработанного триэтиленгликоля с содержанием воды около 9% масс. Смесь перемешивают и дают отстояться. Через 5 часов происходит разделение на три слоя, отбирают средний мутный осветленный слой, содержащий небольшое количество хлопьев, фильтруют через один бумажный фильтр «красная лента». Цветность этого водно-гликолевого слоя составляет 3 ед. ЦНТ, содержание воды 70% масс. Верхний углеводородный слой составляет 8% об. В осветленный слой добавляют активированный уголь марки «БАУ-А» в количестве 1,6 г (0,8% масс.) и выдерживают при температуре 70°C в течение 5 часов, а затем отфильтровывают через бумажный фильтр. Цветность раствора при этом снижается с 3 до 2 ед. ЦНТ, содержание воды 56% масс. Воду из водно-гликолевого раствора удаляют путем выпаривания на водяной бане. В результате получают раствор триэтиленгликоля с массовой концентрацией воды около 24% и цветностью 2,5 ед. ЦНТ.

Пример 4. В стеклянную делительную воронку объемом 250 мл вносят 150 мл воды с растворенным в ней сульфатом алюминия в количестве 1,0 г (0,5% масс. в пересчете на объем всего раствора), добавляют 0,0002 г (0,0001% масс.) флокулянта и 50 мл отработанного триэтиленгликоля с содержанием воды около 9% масс. Смесь перемешивают и дают отстояться. Через 5 часов происходит разделение на два слоя, отбирают верхний мутный осветленный слой, содержащий небольшое количество хлопьев, фильтруют через один бумажный фильтр «красная лента».

Цветность этого водно-гликолевого слоя составляет 4 ед. ЦНТ, содержание воды 70% масс. Нижний слой составляет 10% об. В осветленный слой добавляют активированный уголь марки «БАУ-А» в количестве 1,6 г (0,8% масс.) и выдерживают при температуре 70°C в течение 5 часов, а затем отфильтровывают через бумажный фильтр. Цветность раствора при этом снижается с 4 до 3 ед. ЦНТ, содержание воды 56% масс. Воду из водно-гликолевого раствора удаляют путем выпаривания на водяной бане. В результате получают раствор триэтиленгликоля с массовой концентрацией воды около 24% и цветностью 3,5 ед. ЦНТ.

Как видно из примеров, использование активированного угля, коагулянтов и флокулянтов водоподготовки значительно повышает эффективность и скорость очистки триэтиленгликоля.

Лабораторным путем также доказано, что при использовании коагулянтов в количестве менее 0,03% масс падает скорость коагуляции, а свыше 1% масс. экономически нецелесообразно. В перерасчете на 100 тонн раствора это составляет более 1 тонны коагулянта.

Пример 5. В 100 грамм раствора ТЭГа, предварительно очищенного от шлама с помощью коагулянтов, добавляют активированный уголь марки «БАУ-А» в количестве 1,6 грамм и выдерживают при температуре от 20°C до 80°C, результаты приведены в таблице.

№ п/п	Температура, °C	Время выдержки, мин	Исходная цветность, ед. ЦНТ	Конечная цветность, ед. ЦНТ
1	80	10	3,2	2,7
2	80	30	3,0	2,0
3	70	30	3,0	2,0
4	60	35	3,0	1,7
5	50	30	2,2	1,1
6	40	50	2,0	1,0
7	20	180	2,0	2,0

Как видно из полученных результатов, повышение температуры выше 80°C не приводит к снижению цветности, а снижение температуры увеличивает время очистки.

Пример 6. В стеклянную делительную воронку объемом 250 мл вносят 150 мл воды с растворенным в ней гидроксохлорида алюминия марки «Аква-аурат-30» в количестве

Как видно из указанного примера, в отсутствие коагулянтов значительно увеличивается время отстаивания, а также снижается полнота очистки отработанного триэтиленгликоля.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что дополнительно проводят очистку осветленного слоя водно-гликолевого раствора активированным углем при температуре 20-80°C.

