

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи  
УДК 678.063.541.64.

**Кафедра  
«ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ И ГАЗА»**

**МАНСУРОВА МАДИНА АЛЬБЕРТОВНА**

**ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ АМИНОВЫХ РАСТВОРОВ ОТ  
ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ**

**ДИССЕРТАЦИОННАЯ**

работа на соискание ученой степени магистра по специальности  
5А321302 – Технология переработки нефти и газа

Научный руководитель,  
к.х.н., доцент

Каримов К.Г.

Представлено к защите на основании  
решением заседания кафедры  
«Химическая технология переработки  
нефти и газа» № \_\_\_\_ от “\_\_” \_\_\_\_\_ 2013 года

Заведующий кафедры, к.х.н.

Зиядуллаев О.Э.

Начальник отдела  
«Магистратура», к.т.н., доцент

Мухамедов К.Г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	3
<b>ГЛАВА I. Литературный обзор</b>	
1.1. Современные методы очистки углеводородных газов от сернистых соединений.....	5
1.1.1. Очистка газов физическими и комбинированными поглотителями...8	8
1.1.2. Методы очистки газов от трудноудаляемых примесей.....14	14
1.1.3. Выбор метода очистки кислых газов.....18	18
1.2. Физико-химические свойства алканоламинов и их водных растворов.....	20
1.3. Химизм взаимодействия $H_2S$ , $CO_2$ и других компонентов с алканоламинами.....	25
<b>ГЛАВА II. Объекты исследования</b>	
2.1. Образование продуктов деградации в аминовых растворах.....	30
2.2. Осмоление аминовых растворов.....	37
2.3. Пенообразование на установках очистки кислых газов.....	38
2.4. Коррозия аппаратуры.....	42
<b>ГЛАВА III. Технологическое оформление процесса</b>	
3.1. Наиболее перспективныетпроцессы аминовой очистки.....	50
3.2. Теетехнологическое оформление установок аминовой очистки газов...52	52
3.3. Технические решения, положенные в основу проекта.....	55
3.3.1 Описание технологической схемы.....	61
3.3.1.1. Блок очистки газа .....	61
3.3.1.2. Блок регенерации раствора амина.....	63
3.3.1.3. Блок фильтрации раствора амина.....	64
3.4. Области использования получаемых продуктов.....	67
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	69
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	71
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ</b> .....	76

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Узбекистан богат природными ресурсами, одним из которых является природный газ. В настоящее время использование природного газа, являющегося экологически чистым видом ископаемого топлива и химического сырья, покрывает ~25% мировой потребности в нем, а в настоящее время эта доля будет увеличиваться [2]. Как известно, природный газ содержит агрессивные компоненты, помимо токсичного и коррозионно агрессивного сероводорода, природные газы содержат  $\text{CO}_2$ , тиолы, COS,  $\text{CS}_2$  и алкилсульфиды, которые должны быть извлечены на начальной стадии переработки газа [3, 4].

Как показал анализ мировой практики, одним из лучших методов очистки природного газа от агрессивных компонентов, в частности от сероводорода является абсорбционный метод с использованием аминовых растворов.

Как известно, этаноламины подвержены деградации в реакциях с кислородом по нескольким направлениям: - это прямое окисление амина до органических кислот и косвенная реакция кислорода с сероводородом до образования элементарной серы, которая затем реагирует с аминами и образуются дитиокарбаматы, тиомочевина и др.продукты. Третий способ разложения аминов под действием кислорода – это окисление  $\text{H}_2\text{S}$  до более сильных кислотных анионов, таких как тиосульфат, который связывает амин в термоустойчивую соль. Вторичные продукты разложения аминов способствуют пенообразованию, потере активности аминов, уменьшению концентрации раствора.

Исследование процесса разложения и потери активности аминовых растворов и устранение этих негативных явлений является **актуальной задачей**

**Цель и задача работы.** Осуществить подбор способов удаления продуктов деградации и разработать технологию этого процесса. В

настоящее время эта проблема частично решалась фильтрованием отработанного раствора аминов через активированный уголь.

**Научная новизна.** Предложен экстракционный способ очистки растворов аминов от вторичных продуктов окисления, разработана технология процесса.

**Объект и предмет исследования.** Объектом исследования является природный газ и раствор алканоламина, а также экстрагент. Предметом исследования является увеличения степени очистки аминовых растворов, восстановления активности.

**Практическая значимость результатов исследований.** Внедрение результатов исследований позволит уменьшить пенообразование, сокращается потери, способствует восстановлению активности аминовых растворов.

**Апробация работы.** Содержание диссертационной работы доложено на научно-практической конференции «Умидли кимёгар 2013».

## Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1. Современные методы очистки углеводородных газов от сернистых соединений

В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты – сероводород и диоксид углерода. Содержание этих веществ в газах разных месторождений изменяется в широких пределах от долей до десятков процентов. Сероводород является ядовитым веществом, его максимальное количество в газе, подаваемом в магистральные трубопроводы, регламентируется. Сероводород, также как и диоксид углерода, в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов. При определенных условиях сероводород является причиной сульфидного растрескивания металлов. Присутствие значительного количества диоксида углерода в газе снижает его теплоту сгорания, которая также регламентируется.

Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

Кроме сероводорода в углеводородных газах могут присутствовать другие соединения серы: меркаптаны (метилмеркаптан, этилмеркаптан и др.  $R-SH$  – общая формула) и серооксид углерода ( $COS$ ), сероуглерод ( $CS_2$ ).

Сероводородсодержащий природный газ перед подачей в магистральный газопровод должен быть очищен от сернистых соединений в целях защиты трубопроводов и оборудования от коррозии, охраны населения от токсического воздействия, предохранения от отравления многих промышленных катализаторов, а также в связи с требованиями охраны окружающей среды. Вместе с тем получаемый при очистке газа сероводород перерабатывается в серу, что уменьшает затраты на очистку газа и дает ценное сырье для народного хозяйства.

Кроме сероводорода в газе могут присутствовать и другие сернистые соединения (меркаптаны, сероокись углерода, сероуглерод), которые являются причиной коррозии оборудования и отравления катализаторов (в процессах синтеза). При сгорании они образуют диоксид серы.

Диоксид углерода является балластом и увеличивает затраты на транспортировку газа. В ряде случаев наличие  $\text{CO}_2$  в газе затрудняет дальнейшую его переработку (выделение этана, гелия и другие процессы, связанные с глубоким охлаждением газа) [1].

Выбор процесса очистки газа от сернистых соединений определяется экономикой и зависит от многих факторов, основными из которых являются: состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

Для очистки природного газа от  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и других примесей применяют различные методы [2-5, 6-19]:

- хемосорбционные, основанные на химическом взаимодействии примесей с жидким абсорбентом;
- физическую абсорбцию, при которой примеси избирательно поглощаются органическим растворителем;
- комбинированные, использующие одновременно химические и физические абсорбенты;
- окислительные, основанные на необратимых превращениях примесей в элементарную серу и другие вещества;
- адсорбционные, в которых примеси избирательно поглощаются на поверхности твердых веществ – активированного угля, алюмосиликата и т.п.;
- щелочные методы очистки;
- безрегенерационные методы очистки.

Выбор метода очистки природного газа зависит от многих факторов: состава и параметров сырьевого газа, необходимой степени его очистки,

вида и количества имеющихся энергоресурсов, требований охраны окружающей среды и т.д.

Из хемосорбентов применяют едкий натрий и калий, углекислые соли щелочных металлов (карбонаты калия и натрия) и наиболее широко – алканоламины. Использование химических растворителей основано на химической реакции между активной частью хемосорбента и кислыми компонентами. Образующиеся соли при нагревании разлагаются. Максимальная поглотительная способность водных растворов химических абсорбентов определяется стехиометрией.

Основным преимуществом хемосорбционных процессов, и в частности процессов с использованием водных растворов алканоламинов, является высокая и надежная степень очистки газа независимо от парциального давления кислых компонентов, а также низкая абсорбция углеводородных компонентов сырьевого газа, что гарантирует высокое качество товарной серы, получаемой из кислых газов, выделяемых при регенерации абсорбента [1].

Ведущее место в мировой практике в области очистки природного газа от кислых компонентов занимают аминовые процессы. Они применяются для очистки природного газа уже несколько десятилетий, но до настоящего времени остаются основными - примерно 70% от общего числа установок. Наиболее известными этаноламины, используемыми в процессах очистки газа от  $H_2S$  и  $CO_2$ , являются: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

В состав установки очистки углеводородных газов растворами этаноламинов входят, по крайней мере, два аппарата колонного типа – абсорбер и колонна регенерации аминового раствора. Кроме этого установка оснащена необходимым насосным, теплообменным оборудованием, фильтрами, арматурой и т.п. Часто регенерация аминовых растворов осуществляется на централизованных установках в составе

нефтеперерабатывающих заводов. Это значительно улучшает экономические показатели установки.

При проектировании установки очистки основные решения относятся к выбору рабочего раствора амина или смеси аминов, определению параметров аппаратуры и технологии, обеспечивающих заданную степень очистки газа, проблемы защиты от коррозии, вспенивания раствора, снижение потерь за счет уноса и деградации раствора [20, 21].

### **1.1.1. Очистка газов физическими и комбинированными поглотителями**

Для очистки газов от сернистых соединений и диоксида углерода применяют также физические процессы, механизм действия которых основан на избирательной растворимости кислых компонентов в различных жидких поглотителях.

Процессы очистки газа физическими абсорбентами имеют ряд преимуществ относительно процессов, основанных на применении растворов этаноламинов. Они состоят в том, что физические абсорбенты позволяют извлечь из газа одновременно с  $H_2S$  и  $CO_2$  сероорганические примеси - меркаптаны, сероокись углерода, сероуглерод, а в ряде случаев и осушить газ. Кроме того, затраты энергии на регенерацию абсорбентов значительно ниже, вследствие непрочности соединений абсорбент/примесь [22]. Поэтому на практике иногда экономически эффективнее использовать физические абсорбенты для очистки газа, хотя они и значительно дороже этаноламинов.

В интервале давлений и температур, при которых производят очистку газов, с повышением давления и снижением температуры растворимость компонентов природных газов в физических поглотителях увеличивается. Поэтому очистку газов от кислых компонентов желательно вести при высоких парциальных давлениях в газовой смеси. Этого можно достичь путем повышения давления газа перед входом в абсорбер, однако

повышение давления газов приводит также к пропорциональному увеличению парциального давления углеводородов в смеси и способствует таким образом повышению их растворимости в физических поглотителях. Поэтому при низких концентрациях кислых компонентов в смеси увеличение давления газа хотя и способствует уменьшению удельного расхода поглотителя, но недостаточно для повышения эффективности процессов очистки газа, так как вследствие повышения растворимости углеводородов избирательность процесса остается на низком уровне. Кроме того, увеличивается выход газов низкого давления на установке. Для обеспечения получения кислого газа, отвечающего требованиям установок получения газовой серы, потребуется перед десорбером произвести многоступенчатую дегазацию насыщенного раствора, что приводит к увеличению металлоемкости установки. Газы, получаемые на различных ступенях сепарации, содержат определенное количество сернистых соединений. Утилизация этих потоков является серьезной проблемой, так как связана с дополнительной очисткой, а в ряде случаев компримированием и подачей в поток сырьевого газа. Поэтому применение физических поглотителей для очистки газов предпочтительно при большой концентрации извлекаемых из смеси компонентов.

Основными характеристиками эффективности физических поглотителей являются их избирательность и поглотительная емкость.

Чем выше значение коэффициента избирательности, тем шире область использования физического поглотителя, т.е. возможность его применения для очистки газов с низкой концентрацией кислых компонентов.

От поглотительной емкости абсорбента зависит его удельный расход, она определяет размеры оборудования, в первую очередь блока регенерации (холодильников, рекуперативного теплообменника, испарителя, десорбера, насосов и т.д.), а также расход тепла на подогрев и охлаждение поглотителя.

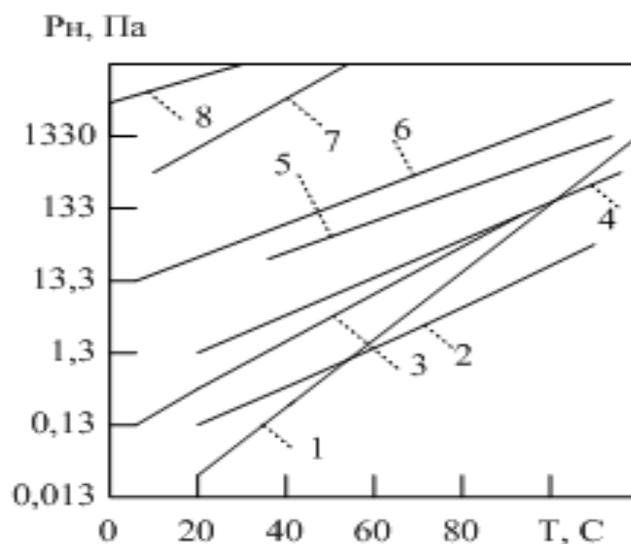
На технико-экономические показатели установок переработки кислых газов оказывают влияние также такие свойства поглотителя, как давление насыщенных паров, вязкость, температуры кипения и застывания, удельная теплоемкость и др.

Основные требования к физическим поглотителям в целом такие же, как и к химическим.

В ряде случаев для улучшения показателей абсорбентов (повышение избирательности, снижение температуры застывания или вязкости, облегчение режима регенерации и т.д.) к ним добавляют различные вещества. Для этой цели могут быть использованы вода, амины, гликоли, метанол, эфиры различных гликолей и т.д. Основные требования ко вторым компонентам физических поглотителей такие же, как и к первым.

Характеристика некоторых физических поглотителей дана в таблицах 1.1.1.1 и 1.1.1.2 и на рисунке 1.1.1.1.

**Рисунок 1.1.1.1.** Зависимость давления насыщенных паров  $P_n$  поглотителей от температуры: 1 – селексол; 2 – 25%-ый раствор ДЭА; 3 – трибутилфосфат; 4 – 25%-ый раствор МЭА; 5 – пропиленкарбонат; 6 – N-метилпирролидон; 7 – вода; 8 – метанол.



**Таблица 1.1.1.1.**  
**Основные характеристики физических поглотителей**

Поглотитель	Формула	Плотность, $\rho_4^{20}$	М	$t_{кип}$ , °С
Этиленгликоль (ЭГ)	$C_6H_6O_2$	1.116	62	197
Диэтиленгликоль (ДЭГ)	$C_4H_{10}O_3$	1.118	106	245
Триэтиленгликоль (ТЭГ)	$C_6H_{14}O_4$	1.126	150	278
Диметилловый эфир ЭГ	$C_4H_{10}O_2$	0.87	90	86
Монометилловый эфир ЭГ	$C_3H_8O_2$	0.97	76	124
Диэтиловый эфир ДЭГ	$C_8H_{18}O_3$	0.91	162	188
Моноэтиловый эфир ДЭГ	$C_6H_{18}O_3$	0.99	134	203
Монобутиловый эфир ДЭГ	$C_8H_{18}O_3$	0.96	162	-
Диметилловый эфир ТЭГ	$C_8H_{18}O_4$	0.99	178	216
Монобутиловый эфир ЭГ	$C_6H_{14}O_2$	0.90	118	172
Диметилловый эфир тетраэтиленгликоля	$C_{10}H_{22}O_5$	1.02	222	270
Пропиленкарбонат	$C_4H_6O_3$	1.20	102	238
Этиленкарбонат	$C_3H_4O_3$	1.32	88	242
Сульфолан	$C_4H_{12}SO_2$	1.26	124	286
Морфолин	$C_4H_9NO$	1.00	87	128
Диметилформамид	$NCOO(CH_3)_2$	0.94	88	153
Диметилсульфоксид	$(CH_3)_2SO$	1.10	78	183
N-Метилпирролидон	$C_5H_{11}N$	1.03	85	206
Трибутилфосфат	$(C_4H_9O)_3PO$	0.97	266	289

Таблица 1.1.1.2.

**Избирательность физических поглотителей при атмосферном давлении и температуре 25 °С**

Поглотитель	Растворимость, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>			Избирательность, %	
	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	E <sub>CO2</sub>	E <sub>H2S</sub>
Глютаронитрил	2.65	11.5	1.16	2.29	9.91
Диметилформамид	4.86	38.1	3.89	1.25	9.79
Диметиловый эфир ДЭГа	4.63	-	4.68	0.99	-
Метанол	3.50	-	5.80	0.60	-
Метилметоксиацетат	3.41	-	2.34	1.46	-
Метилцианоацетат	3.22	10.7	1.34	2.40	8.2
N-Метилпирролидон	4.56	-	3.78	1.21	-
Сульфолан	2.82	-	1.22	2.31	-
Триацетин	3.54	-	3.03	1.17	-
Триметилцианогидрин	3.30	15.4	1.98	1.67	7.78
Смесь этиленкарбоната (70% масс.) и припиленкарбоната (30%)	3.07	-	0.94	3.27	-
Смесь этиленкарбоната (70% масс.) и нитрометана (30%)	3.25	-	1.14	2.85	-

В таблице 1.1.1.2 избирательность показывает отношение растворимости H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub> в поглотителе к растворимости в нем пропана.

Влияние температуры и удельного расхода поглотителя на степень извлечения кислых компонентов из газа аналогично влиянию этих факторов на характер извлечения углеводородов из газовых смесей углеводородными абсорбентами.

Ограничением их широкого применения (помимо стоимости) является повышенная растворимость углеводородных компонентов газа в абсорбенте, что особенно критично при очистке жирного газа. Это

усложняет технологическую схему процесса, приводит к повышенному содержанию углеводородов в кислом газе. Данная группа процессов не всегда может обеспечить глубокую степень очистки.

В качестве физических абсорбентов для очистки газов применяются различные классы соединений: алифатические спирты, эфиры гликолей, гетероциклические соединения и др.

Имеются данные о работе установок с использованием в качестве рабочего вещества следующих физических абсорбентов: метанол, N-метилпирролидон, пропиленкарбонат, диметиловый эфир ПЭГ. В промышленности наибольшее распространение получили моно- и диалкиловые эфиры полиэтиленгликолей (ПЭГ), имеющие фирменное название "Селексол" и "Сепасолв" [23, 24].

При проектировании установки очистки основные решения относятся к выбору физического абсорбента и условий ведения процесса, определению параметров аппаратуры и технологии, обеспечивающих заданную степень очистки газа.

Синтетические цеолиты (NaA, CaA, NaX) обладают рядом уникальных свойств, отличающих их от адсорбентов других типов, из которых для целей сероочистки первостепенное значение имеют следующие: ярко выраженная избирательность адсорбции полярных молекул; высокая адсорбционная емкость при повышенных температурах (до 100 °С) и малых парциальных давлениях извлекаемого компонента; близость диаметров входных окон в полости цеолита к размерам молекул, что позволяет осуществить селективную адсорбцию.

Сравнение данных о емкости различных адсорбентов (силикагель, активированный уголь, магниевый силикат и проч.) по отношению к сульфиду водорода и меркаптанам показывает, что наибольшей емкостью к этим компонентам обладают цеолиты. Высокая емкость цеолитов по серосодержащим компонентам обусловлена наличием сильного электростатического поля в адсорбционных полостях.

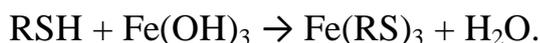
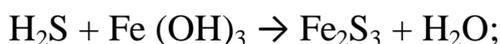
Установки адсорбционной газоочистки с использованием цеолитов проектируются в 2-х, 3-х и 4-х адсорберном исполнении. Их технико – экономические показатели во многом определяются принятой схемой утилизации газов регенерации.

При проектировании основные решения относятся к выбору марки цеолита, структурной схемы установки, условий ведения процесса. Большое значение для повышения эффективности процесса имеет применение гибких схем автоматического регулирования.

### 1.1.2. Методы очистки газов от трудноудаляемых примесей

Меркаптаны RSH, серооксид углерода COS, сероуглерод CS<sub>2</sub> относятся к трудноудаляемым примесям. В процессе аминовой очистки сероорганика извлекается частично. Для полной очистки газов применяют специальные процессы - абсорбция физическими абсорбентами, адсорбция молекулярными ситами, группа жидкофазно-окислительных процессов, химические процессы и др.

Одним из старейших окислительных процессов удаления сернистых компонентов из промышленных газов является процесс очистки гидроксидом железа Fe(OH)<sub>3</sub>. Он был введен в Великобритании в середине прошлого столетия. В основе процесса лежит реакция сернистых соединений газа с гидроксидом железа, содержащемся в поглотительной массе:



При этом поглотительная масса теряет активность.

На стадии регенерации через поглотительную массу продувают воздух, в результате чего сульфид железа Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> и меркаптид железа Fe(RS)<sub>3</sub> окисляются, образуя гидроксид железа, серу и дисульфиды:



Реакции происходят в водной среде.

В процессе эксплуатации поглотительная масса постепенно теряет активность из-за неполной регенерации, частично разрушается и ее заменяют новой.

Известна промышленная установка очистки природного газа от меркаптанов оксидом железа на древесной стружке, построенная в США в 1963 г. Мощности ее по газу 850 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Расчетный срок службы очистной массы – 170 дн.

Жидкофазно-окислительные методы очистки. Суть группы жидкофазно-окислительных процессов заключается в поглощении сероводорода раствором какого-либо окислителя с образованием элементарной серы и последующей регенерацией раствора кислородом воздуха. Область применения этих процессов обычно ограничивается очисткой малосернистых газов и газов малых месторождений с небольшим количеством получаемой серы (до 5-10 т в сутки). Степень извлечения сероводорода во всех окислительных процессах составляет более 98% [25]. В этих процессах сера получается в мелкодисперсной форме со средним размером частиц 5-10 мк. Для выделения дисперсной серы из раствора применяют гравитационное осаждение, фильтрацию на фильтре или центрифуге. Для получения товарного продукта применяют также автоклавную плавку дисперсной серы.

Существует множество разновидностей жидкофазно-окислительных процессов: поташный метод, мышьяково-содовый процесс, очистка с применением гидроксида железа, хелатного комплекса железа и др. Основное отличие процессов этой группы в природе применяемого окислителя.

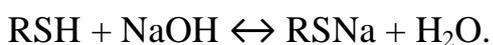
Сущность процесса низкотемпературной масляной абсорбции заключается в промывке газа, предварительно очищенного от сероводорода и диоксида углерода, потоком углеводородного конденсата. При этом газ очищается от меркаптанов и тяжелых углеводородов,

которые переходят в конденсат. В качестве абсорбента используется фракция 130-КК углеводородного конденсата. В процессе очистки меркаптаны (RSH) и серооксид углерода (COS) переходят в пропан – бутановую фракцию, которая затем отделяется от конденсата и подвергается щелочной очистке на отдельной установке.

Низкотемпературная конденсация. Для реализации данного метода газ должен быть предварительно очищен от  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и влаги. Суть метода заключается в том, что весь газ охлаждается до минус  $100^\circ\text{C}$  и переводится в жидкое состояние. Затем низкотемпературной ректификацией из конденсата выделяют пропан - бутановую фракцию (ПБФ) вместе с RSH и COS. Очистку ПБФ осуществляют на специальной установке.

Метод НТК по эксплуатационным затратам приблизительно на 20% дешевле, чем метод НТМА. Кроме того, возможно получение этановой фракции в качестве товарного продукта.

Щелочная очистка газа. Очистка газов от RSH щелочными растворами, в частности NaOH, является одним из первых процессов, примененных для этих целей. В основе способа лежит химическая реакция меркаптанов, имеющих характер слабых кислот, со щелочью.



Реакция обратима и при повышении температуры равновесие сдвигается, что позволяет регенерировать щелочь и использовать ее повторно.

Присутствие в газе, кроме RSH,  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к тому, что абсорбция RSH существенно уменьшается. Это происходит из-за того, что  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , являясь более сильными кислотами, чем RSH, вытесняют меркаптаны из их соединений с NaOH. Кроме того уменьшается концентрация свободной щелочи в растворе за счет ее взаимодействия с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  и образования нерегенерируемых NaHS,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Поэтому щелочная очистка рекомендуется для очистки от RSH природных газов, содержащих не более 0,1-0,2%  $\text{CO}_2$ . В противном случае

применяется двухступенчатая очистка: на первой - очистка газа от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  аминами, на второй - очистка газа от  $\text{RSH}$  щелочью.

Безрегенерационные методы очистки газа от сероводорода. Суть этой группы процессов очистки газа заключается в связывании сероводорода или сероорганических соединений при помощи жидких или твердых поглотителей, которые в дальнейшем не подвергаются регенерации.

Данные процессы целесообразно использовать для месторождений с суточным количеством извлекаемого сероводорода менее 50 кг и концентрацией сернистых соединений до 100 ppm. Необходимым условием применения таких процессов является безопасность с точки зрения токсичности продукта, получаемого при нейтрализации сероводорода.

Наиболее распространенные реагенты, применяемые в безрегенерационных методах очистки газа от сероводорода, - это водная взвесь или твердая масса гидроокиси железа, нитрит натрия, гипохлорит, окись цинка, нерегенерируемый амин - триазин и др. [26].

Очистка газа раствором нитрита основана на реакции солей азотистой кислоты с ионами сульфида в водной среде:



Реакция нитрита и сероводорода на начальной стадии протекает с невысокой скоростью, но после определенного индукционного периода, связанного, очевидно, с накоплением в растворе полиитионатов, протекает достаточно эффективно. Известно применение нитрита на малых установках по очистке газа за рубежом, причем сообщается о возможности сброса отработанного раствора без нанесения ущерба окружающей среде.

Наибольшее распространение получили поглотители на основе соединений железа [14]. В США используется как взвесь, так и твердый поглотитель на основе окислов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , известный под названием Салфатрит. Сорбент содержит небольшое количество влаги для ускорения сорбции сероводорода. Отработанный поглотитель смывается водой и вывозится с установки. Аналогичный поглотитель выпускает фирма ICI Chemicals – PURASPEC.

### 1.1.3. Выбор метода очистки кислых газов

Выбор процесса очистки природного газа от сернистых соединений зависит от многих факторов, основными из которых являются: состав и параметры сырьевого газа, требуемая степень очистки и область использования товарного газа, наличие и параметры энергоресурсов, отходы производства и др.

Анализ мировой практики, накопленной в области очистки природных газов, показывает, что основными процессами для обработки больших потоков газа являются абсорбционные с использованием химических и физических абсорбентов и их комбинации. Окислительные и адсорбционные процессы применяют, как правило, для очистки небольших потоков газа, либо для тонкой очистки газа.

К абсорбентам, используемым в промышленности, предъявляются следующие требования [14, 21, 27]:

- высокая поглотительная емкость (способность);
- малая упругость пара;
- термохимическая стабильность в условиях эксплуатации;
- низкая вязкость, теплопроводность, токсичность;
- устойчивость к пенообразованию;
- при необходимости селективность в поглощении тех или иных примесей;
- относительная доступность;
- высокая устойчивость к побочным реакциям с различными примесями.

Из хемосорбентов наиболее широко применяют алканоламины. Использование химических растворителей основано на химической реакции между хемосорбентом и кислыми компонентами. Максимальная поглотительная способность водных растворов химических абсорбентов ограничена стехиометрией.

Наибольшее практическое применение получили моно- и диэтаноламин. Использование ДЭА особенно целесообразно в тех случаях, когда в исходном газе наряду с  $H_2S$  и  $CO_2$  содержатся  $COS$  и  $CS_2$ , которые

вступают в необратимую реакцию с МЭА, вызывая его значительные потери. Для селективного извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  в присутствии  $\text{CO}_2$  используют третичный амин - метилдиэтаноламин.

В физических процессах извлечение кислых компонентов из газа происходит за счет физического растворения их в применяемом абсорбенте. При этом, чем выше парциальное давление компонентов, тем выше их растворимость. В отличие от этаноламинов физические абсорбенты позволяют извлечь из газа одновременно с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  сероорганические примеси - меркаптаны, карбонилсульфид, сероуглерод, а в ряде случаев и осушить газ. Кроме того, затраты энергии на регенерацию абсорбентов значительно ниже вследствие непрочности соединений абсорбент - примесь. Поэтому на практике иногда экономичнее использовать физические абсорбенты для очистки газа, хотя они и значительно дороже этаноламинов. Ограничением их широкого применения (помимо стоимости) является повышенная растворимость углеводородных компонентов газа в абсорбенте, что усложняет технологическую схему процесса и ухудшает качество получаемых кислых газов - сырья для серы, а также невозможность получить глубокую степень очистки. Из физических абсорбентов промышленное применение для очистки газов нашли такие, как:

- метанол
- N-метилпирролидон
- алкиловые эфиры полиэтилен гликоля
- пропиленкарбонат.

В промышленности наибольшее распространение получили моно- и диалкиловые эфиры полиэтиленгликолеи (ПЭГ), имеющие фирменное название "Селексол" и "Сепасолв" (Табл. 1.1.3.1).

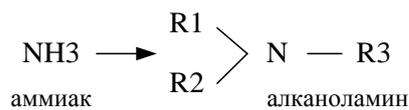
Таблица 1.1.3.1.

## Основные процессы с использованием физических поглотителей

Процесс	Поглотитель	Фирма-разработчик (страна)	Число установок
«Ректизол»	Метанол	«Лурги» ФРГ	65
«Пуризол»	N-метилпирролидон	«Лурги» ФРГ	5
«Флюор»	Пропиленкарбонат	«Флюор» США	11
«Селексол»	Смесь диметилвых	«Норнтон» США	35
«Сепасолв»	эфиров полиэтиленгликолей		4

## 1.2. Физико-химические свойства алканоламинов и их водных растворов

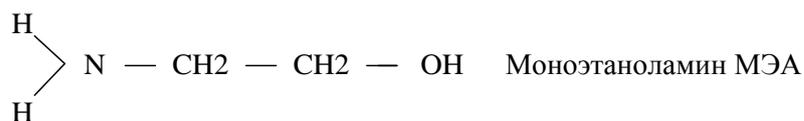
Алканоламины (аминоспирты, оксиамины) можно рассматривать как производные аммиака, в котором один или несколько атомов водорода замещены на спиртовой радикал или спиртовой и углеводородный:



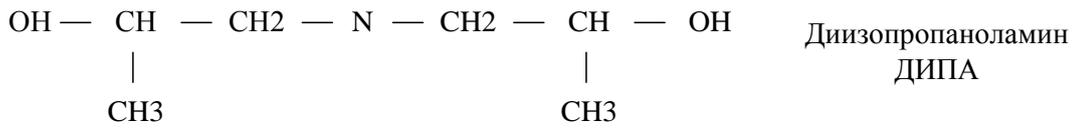
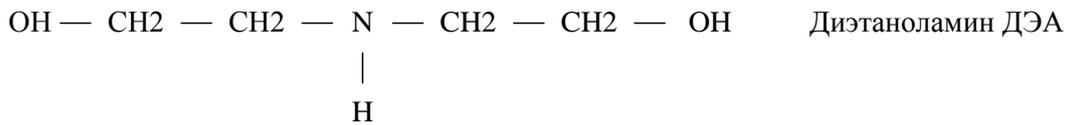
где R1 – спиртовой радикал, например C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH; R2, R3 – либо спиртовой, либо углеводородный радикал, либо H<sup>+</sup>.

По степени замещения атомов водорода при атоме азота алканоламины делятся первичные, вторичные и третичные:

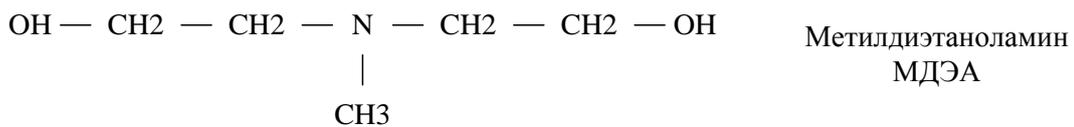
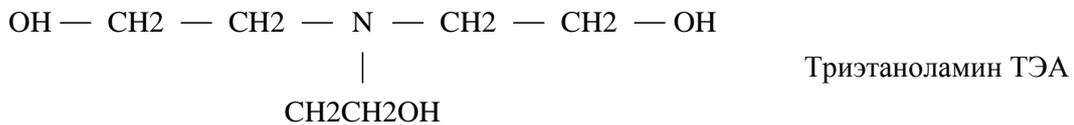
- первичные



- вторичные



- третичные



Алкоаноламины содержат по крайней мере одну гидроксильную (-ОН) и одну аминогруппу.

Присутствие гидроксильной группы снижает давление насыщенных паров и повышает растворимость амина в воде, а аминогруппа придает водным растворам щелочность, необходимую для взаимодействия с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , которые в водной среде диссоциируют с образованием слабых кислот.

Алкоаноламины - это бесцветные, вязкие, гигроскопичные жидкости, смешивающиеся с водой и низкомолекулярными спиртами во всех соотношениях; они почти нерастворимы в неполярных растворителях.

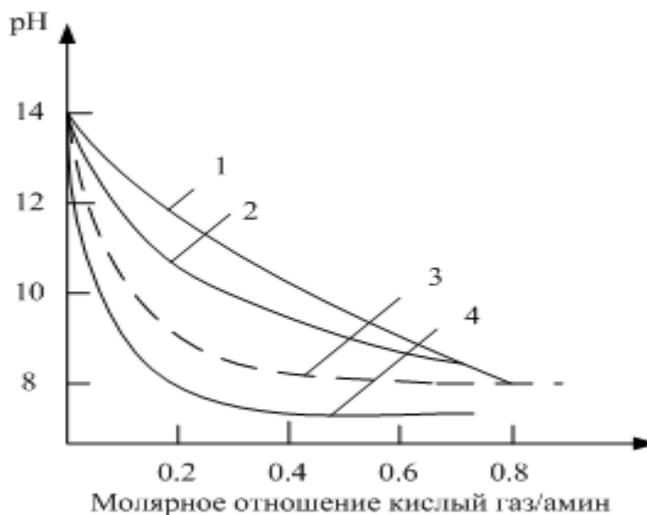
Основные физико-химические свойства водных растворов приведены в таблице 1.2.1.

**Таблица 1.2.1.**  
**Физико-химические свойства алканоламинов (массовое содержание вещества не менее 99%)**

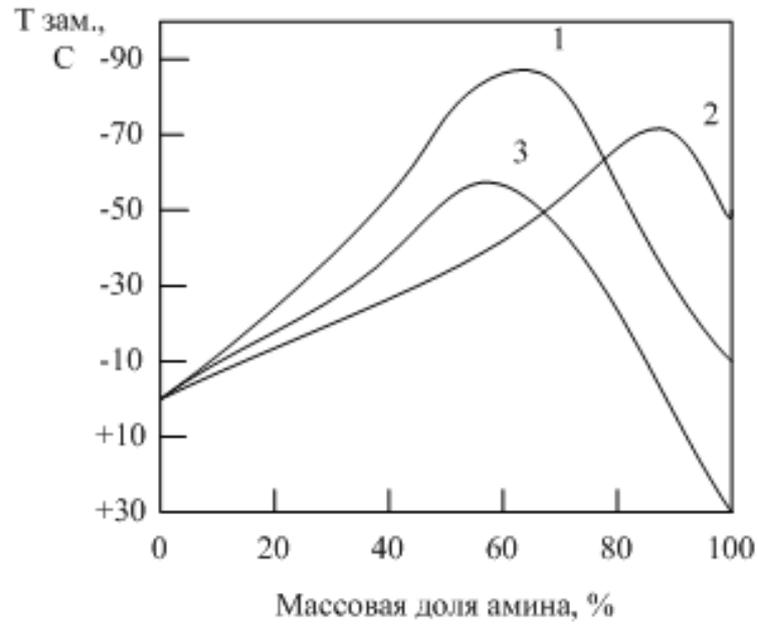
Показатели	МЭА	ДГА	ДЭА	ДИПА	ТЭА	МДЭА
Молекулярная масса	61,1	105,1	105,1	133,2	149,2	119,2
Плотность, г/см <sup>3</sup> (при T, °C)	1,015 (20)	1,085 (20)	1,011 (25)	0,992 (40)	1,119 (25)	1,030 (20)
Температура (при атм. давлении), °C:						
- кипения	170,3	221	268,4	248,7	338,8	231
- застывания	10,3	-9,5	27,5	32,4	20,4	-21,0
Давление паров при 60 °C, Па	860	33	4,7	4,0	0,1	27
Динамическая вязкость, *10 <sup>3</sup> Па·с (при T, °C)	18,9 (25)	26 (25)	352 (30)	870 (30)	590 (25)	101 (20)
Удельная теплоемкость, кДж/(кг·°C) (при T, °C)	2,72 (30)	3,4 (80)	2,47 (30)	2,51 (30)	2,34 (30)	1,71 (30)
Теплота реакции, кДж/кг:						
- с H <sub>2</sub> S	1511	1566	1147	1218	930	1047
- с CO <sub>2</sub>	1909	1976	1511	1628	1465	1340

Некоторые физико-химические свойства водных растворов алканоламинов приведены на рисунках 1.2.1 – 1.2.6.

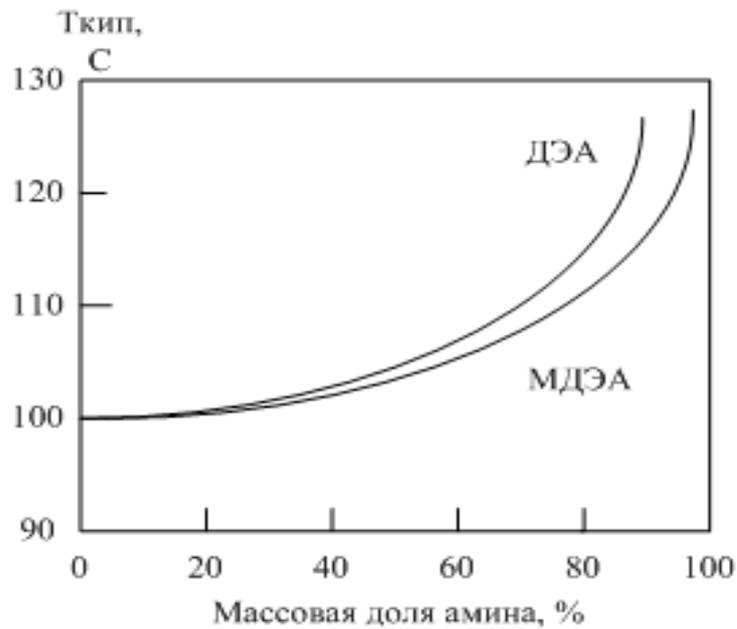
**Рисунок 1.2.1.** Измерение pH 2н растворов аминов при нейтрализации CO<sub>2</sub> (t=25 °C): 1 – МЭА; 2 – ДЭА; 3 – МДЭА; 4 – ТЭА.



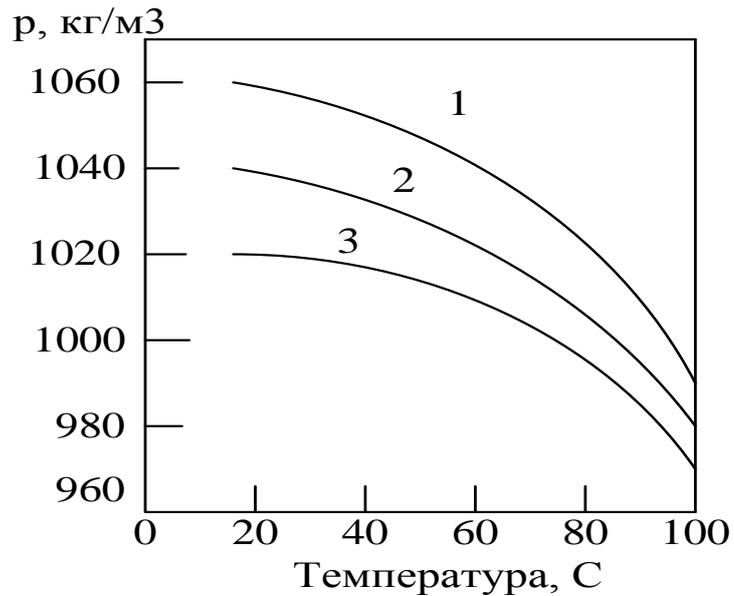
**Рисунок 1.2.2.** Кривые температур замерзания водных растворов аминов: 1 – МЭА; 2 – МДЭА; 3 – ДЭА.



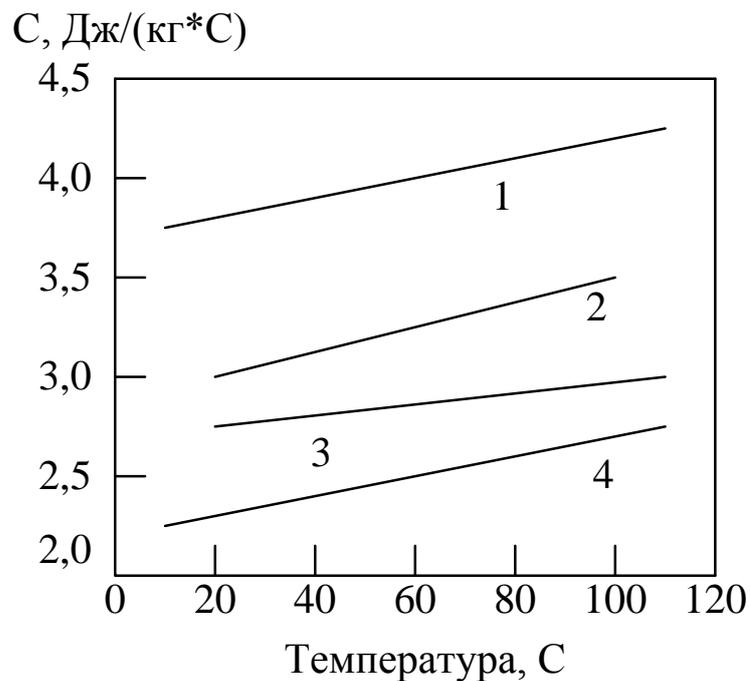
**Рисунок 1.2.3.** График температуры кипения водных растворов аминов при давлении 101,333 кПа.



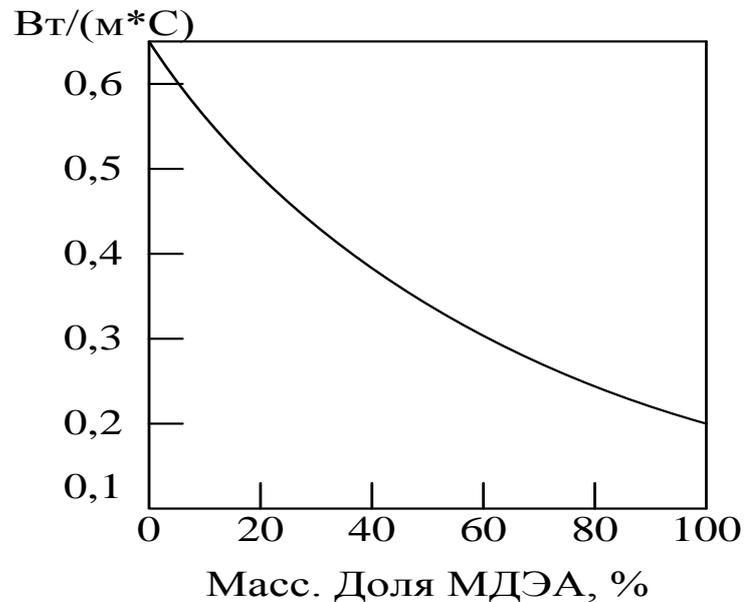
**Рисунок 1.2.4.** Зависимость плотности водных растворов МДЭА от температуры при различной массовой доле МДЭА, %: 1 – 60; 2 – 40; 3 – 20.



**Рисунок 1.2.5.** Зависимость теплоемкости водных растворов МДЭА от температуры при различной массовой доле МДЭА, %: 1 – 25; 2 – 50; 3 – 75; 4 – 100.



**Рисунок 1.2.6.** Зависимость теплопроводности растворов МДЭА от массовой доли МДЭА при температуре 40 °С.



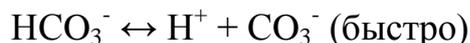
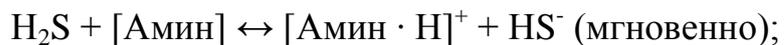
Хемосорбенты применяют, как правило, в виде водных растворов. Концентрация амина в растворе может изменяться в широких пределах, ее выбирают на основании опыта работы и по соображениям борьбы с коррозией. Массовая концентрация алканоламинов в воде составляет 10-60%.

Чистые амины – вязкие жидкости с высокой температурой замерзания (за исключением ДГА и МДЭА). Однако водные растворы этаноламинов менее вязкие и замерзают при низких температурах (ниже минус 10°С), что делает возможным их применение в промышленности.

### **1.3. Химизм взаимодействия $H_2S$ , $CO_2$ и других компонентов с алканоламинами**

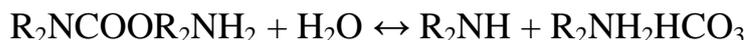
Механизм поглощения  $H_2S$  и  $CO_2$  водными растворами аминов подробно рассмотрен в работах [28-31].

Алколамины, будучи щелочами, легко вступают в реакцию с кислыми газами  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{CO}_2$ ), образуя водорастворимые соли. При этом протекают следующие реакции:



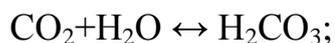
Все амины реагируют с  $\text{H}_2\text{S}$  одинаковым образом с образованием гидросульфида или сульфида амина, причем реакция классифицируется как мгновенная.

Первичные и вторичные амины могут реагировать с  $\text{CO}_2$  с образованием карбамата (соли замещенной карбаминовой кислоты -  $\text{амин} \cdot \text{COO}^- \cdot \text{H}^+$ ), которая трактуется как быстрая реакция второго порядка. Кроме того, с  $\text{CO}_2$  образуются карбонаты и бикарбонаты аминов, но образованию их предшествует медленная реакция растворения  $\text{CO}_2$  в воде с образованием угольной кислоты  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Считается, что при умеренных степенях карбонизации амина (до 0,5 моль  $\text{CO}_2$ /моль амина) преимущественно протекает быстрая реакция образования карбамата. Карбаматы аминов - нестойкие соединения и в слабощелочной среде они медленно разлагаются с образованием бикарбоната (на примере вторичного амина):



где  $\text{R} - \text{HOCH}_2\text{CH}_2^-$ .

У третичного алколамина нет подвижного атома  $\text{H}^+$  в аминовой группе ( $\text{N}^-$ ), поэтому становится невозможным протекание прямой и быстрой реакции с  $\text{CO}_2$  по карбаматному типу, а взаимодействие осуществляется через предварительную и медленную стадию образования и диссоциации угольной кислоты:



Конечными продуктами реакции являются бикарбонат и карбонат. Таким образом, разница в скоростях реакций третичных аминов с  $\text{H}_2\text{S}$  (мгновенная реакция) и  $\text{CO}_2$  (медленная реакция) гораздо значительнее, чем для первичных и вторичных аминов. Это позволяет использовать на практике третичные амины для селективного извлечения  $\text{H}_2\text{S}$  из смесей его с  $\text{CO}_2$ .

Реакционная способность алканоламинов изменяется в ряду: первичные > вторичные > третичные и коррелируется с их щелочностью. Диоксид углерода образует с алканоламинами различные побочные продукты. Механизм их образования изучен не полностью.

Часть из них на стадии регенерации абсорбента разрушается и снова выделяет алканоламин, другая часть нерегенерируется, что является одной из причин потерь амина. Наибольшее количество нерегенерируемых соединений характерно для первичных алканоламинов.

Меркаптаны, будучи кислотами, обратимо реагируют с алканоламинами с образованием водорастворимых меркаптидов:



где R - углеводородный радикал.

Реакции предшествует растворение меркаптанов в абсорбенте и диссоциация на ионы:

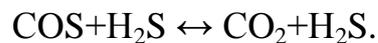


Кислотность меркаптанов значительно ниже, чем  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , вследствие чего последние вытесняют меркаптаны из их соединения с аминами. Меркаптиды - нестойкие соединения, легко разрушающиеся при нагревании.

На растворимость меркаптанов в алканоламинах значительное влияние оказывает наличие  $\text{CO}_2$  в растворе. Равновесная растворимость  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  в аминах при наличии  $\text{CO}_2$  в растворе в количестве 2 г/л (глубокая регенерация) снижается в 2,5 - 4 раза. С увеличением содержания  $\text{CO}_2$  в растворе растворимость  $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$  приближается к растворимости его в воде. При этом характер изменения растворимости соответствует изменению pH раствора.

Таким образом, на промышленных установках аминовой очистки газа от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  не представляется возможным одновременно полностью очистить газ от меркаптанов.

Сероокись углерода в водных растворах аминов гидролизуется:



Образовавшиеся  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  реагируют с аминами. Однако ввиду того, что в исходном газе концентрация  $\text{COS}$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  невелика, прямая реакция никогда не доходит до конца. Лимитирующая стадия процесса - растворение в абсорбенте.

Сероокись углерода может непосредственно вступать в реакции с первичными и вторичными аминами с образованием тиокарбаматов (аналогично  $\text{CO}_2$ ).  $\text{COS}$  способна вступать также в другие реакции с аминами, механизм которых изучен не до конца. При этом с первичными аминами образуются нерегенерируемые продукты: вторичные и третичные амины реагируют обратимо.

При создании в абсорбенте аминовой очистки газа зоны гидролиза  $\text{COS}$ , состоящей из 6 - 10 практических тарелок, при температуре 60 - 80 °C можно извлечь из газа значительную (до 80 %) часть сероокиси углерода.

Аналогичным образом реагирует с алканоламинами и сероуглерод. Побочные продукты он образует и с первичными и с вторичными аминами. Сульфиды и дисульфиды с алканоламинами не взаимодействуют.

Процесс поглощения COS аминами определяется как физической растворимостью, так и химическим взаимодействием растворенной сероокиси углерода с аминами.

С повышением температуры растворимость COS в воде уменьшается.

Хемосорбция COS водным раствором ДЭА сопровождается образованием тиокарбаминовой кислоты, которая диссоциирует в растворе и взаимодействует с ДЭА с образованием тиокарбамата амина. Тиокарбамат в водной среде гидролизует, в результате чего образуется  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , которые легко связываются с ДЭА.

## ГЛАВА II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Образование продуктов деградации в аминовых растворах

Расход аминов – один из важных показателей работы установок очистки газов, поскольку стоимость абсорбентов высока и затраты на абсорбент составляют существенную часть эксплуатационных затрат.

Основные составляющие потерь аминов на установках: унос с газом, термохимическая деструкция аминов, механические потери [45, 46].

Унос с газом. Общий унос амина с газом определяется уносом в паровой фазе и в капельном виде. Величина первого определяется давлением паров амина над водными растворами и зависит от температуры, типа и концентрации амина в растворе. Хотя давление паров аминов относительно невелико, потери их из-за испарения значительны, вследствие больших объемов очищаемого газа.

Потери амина за счет уноса в капельном состоянии зависят от нагрузок по газу и раствору, от эффективности работы сепарирующих устройств на газовых потоках, от вида применяемых контактных элементов в колонных аппаратах. Капельный унос резко возрастает при вспенивании поглотительного раствора. Эта величина потерь амина при нормальной работе заводских установок составляет 20-30 мг/м<sup>3</sup> газа и возрастает до 100 мг/м<sup>3</sup> при вспенивании раствора.

Термическое разложение аминов без углекислоты протекает в малой степени и усиливается с повышением температуры и степени насыщения аминов CO<sub>2</sub>. Потери ДЭА под действием CO<sub>2</sub> незначительны при температуре 100°C и давлении 1,2 МПа и достигают более 90% при температуре 175°C и давлении 4,1 МПа. Насыщенный CO<sub>2</sub> водный 20%-ый раствор ДЭА в течение 8 ч при давлении 1,7 МПа и температуре 125°C разлагается на 22%. При нагревании раствора ДЭА без CO<sub>2</sub> в атмосфере азота в течение 8 ч при давлении 4,1 МПа и температуре 205°C не наблюдается значительных изменений концентрации ДЭА или образования продуктов деструкции амина [47, 48].

Механизм взаимодействия  $\text{CO}_2$  с аминами с образованием побочных нерегенерируемых или труднорегенерируемых соединений изучен не полностью. Считают [39], что на первой стадии карбонаты или карбаматы, образовавшиеся в результате взаимодействия  $\text{CO}_2$  с аминами, превращаются в оксазолидон-2, который затем образует оксиэтилимидазолидон-2. Замещенный имидазолидон гидролизуется до оксиэтилэтилен-диамина. В растворах ДЭА оксазолидон при повышенных температурах может превратиться в другое термически стойкое соединение – оксиэтилпиперазин. Оксазолидон-2 может образовываться и при обычных температурах, если в газе имеется сероокись углерода. В растворах амина были обнаружены и другие содержащие азот и имеющие сложную структуру не идентифицированные продукты разложения.

Скорости побочных реакций обычно низки. Однако при длительной циркуляции поглотительного раствора происходит накопление труднорегенерируемых продуктов в системе. Это приводит к снижению концентрации активного амина, повышению вязкости раствора и в целом к уменьшению эффективности процесса абсорбции. Кроме того, наличие продуктов деградации аминов вызывает вспенивание и усиливает коррозионную агрессивность раствора.

Установлено [48], что продукты превращения ДЭА несколько тормозят реакции его разложения; сероводород тормозит деструкцию ДЭА под воздействием  $\text{CO}_2$ .

Сложность происходящих в растворе процессов деструкции аминов и отсутствие в литературе представительных данных по кинетике и механизму побочных реакций  $\text{CO}_2$  с ДЭА и МДЭА затрудняют количественную оценку этой статьи потерь аминов.

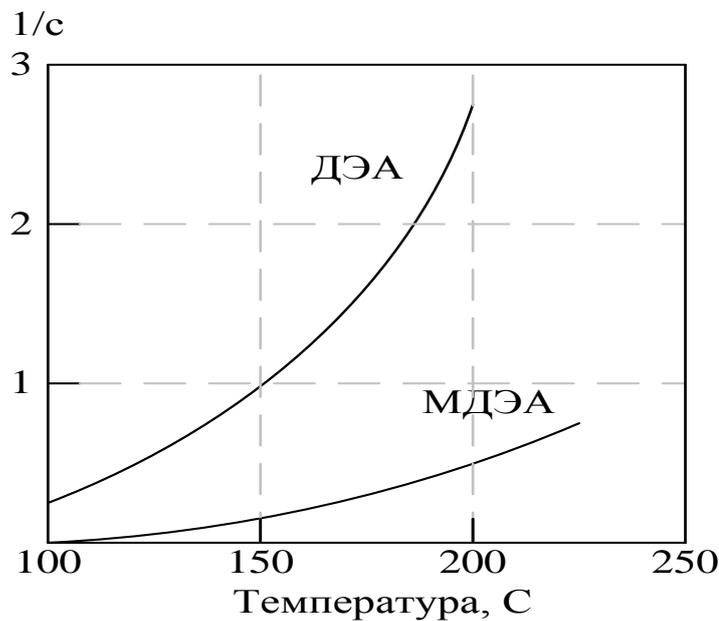
В связи с этим в работе [49] было проведено экспериментальное исследование термохимической деструкции ДЭА и МДЭА под действием  $\text{CO}_2$  в автоклавах при температуре до  $250^\circ\text{C}$  и парциальном давлении  $\text{CO}_2$  до 5 МПа.

Было установлено, что процесс деградации аминов подчиняется кинетическому уравнению первого порядка:

$$d[A]/d\tau = -K[A]. \quad (2.1.1)$$

Зависимость константы  $K$  от скорости деструкции аминов под действием  $\text{CO}_2$  от температуры приведена на рисунке 2.1.1. Представленные данные свидетельствуют о значительно более высокой термохимической стабильности МДЭА по сравнению с ДЭА, причем это различие с ростом температуры проявляется все сильнее.

**Рисунок 2.1.1.** Зависимость константы скорости процесса термохимической деструкции аканоламинов от температуры при  $p_{\text{CO}_2} > 0,1$  МПа.



Экспериментальные данные по зависимости константы скорости процесса деструкции аминов ( $K$ , моль/(л\*ч) от парциального давления  $\text{CO}_2$  ( $p_{\text{CO}_2}$ , МПа) и температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) описываются следующими критериальными уравнениями:

Для МДЭА при  $p_{\text{CO}_2} > 4$  МПа:

$$K = -0,0846 + 0,169 * \ln p_{\text{CO}_2} \quad (2.1.2)$$

$t = 185^{\circ}\text{C}$ ;

$$K = \exp(-15.1335 + 0.0749 * t), \quad (2.1.3)$$

$100^{\circ}\text{C} < t < 165^{\circ}\text{C};$

$$K = -0,8505 + 5,5 * 10^{-3} - 3t, \quad (2.1.4)$$

$165^{\circ}\text{C} < t < 205^{\circ}\text{C}.$

Для МДЭА (при  $p_{\text{CO}_2} > 2$  МПа):

$$K = \exp(-12.05 + 0.03856 * t) \quad (2.1.5)$$

По уравнениям (2.1.2-2.1.5) можно рассчитать примерный расход аминов с учетом технологических режимов работы установок сероочистки газа и состава перерабатываемого сырья.

Следует отметить, что в промышленных условиях наибольшую деструкцию амина следует ожидать в зонах с повышенной температурой и степенью насыщения  $\text{CO}_2$ . Такой зоной, по-видимому, является линия насыщенного раствора в интервале температур  $80-110^{\circ}\text{C}$ .

В производственном цикле очистки газа водные растворы ЭА постоянно испытывают термическое воздействие и в процессе абсорбции, и особенно десорбции, где температура достигает  $120-130^{\circ}\text{C}$ . В этих условиях даже химически стабильные ЭА подвергаются побочным превращениям, в частности, окислению под воздействием кислорода. Кислород обычно присутствует в небольшом количестве и в воде, идущей на приготовление раствора ЭА, и в очищаемом природном газе [42]. В промышленных растворах ДЭА и МДЭА установлено наличие до 1,3% масс. щавелевой, уксусной и муравьиной кислот в виде их солей с ЭА [45]. Последние, термостабильные соли, не регенерируются, снимают концентрацию ЭА и вызывают коррозию.

$\text{H}_2\text{S}$  обратимо реагирует с этаноламином, но в присутствии кислорода реакция идет с побочным получением тиосульфата  $(\text{ЭА})_2 \cdot \text{S}_2\text{O}_3$ , не разлагающегося при десорбции кислых газов из растворов ЭА [45]. Известны [25] совместные окислительные превращения ЭА, тиолов, моно- и диалкилсульфидов, тиофенов, приводящие к образованию

микропримесей тиомочевины, тиосульфатов ЭА и других солей тиосерной кислоты.

$\text{COS}$  и  $\text{CS}_2$  также частично по необратимым реакциям взаимодействуют с ЭА, особенно с первичным МЭА, давая соли N-(гидроксиэтил)-тиокарбаминовой и N-(гидроксиэтил)-дитиокарбаминовой кислот [48].

Установлено [51], что под влиянием  $\text{COS}$  (парциальное давление 0,3-1,17 МПа) и нагревании ( $t=120-180$  °С) развивается деградация растворов ДЭА с образованием производных этилендиамина, имидазолидона и пиперазина, а также других соединений.

При нагревании ( $t=180$  °С,  $\tau=144$  ч.) водного раствора, содержащего 4,28 моль/л МДЭА, в нем обнаружены 2-(диметиламино)-этанол, 1,4-диметилпиперазин, N-(гидроксиэтил)-метилпиперазин, N,N'-бис-(гидроксиэтил)-пиперазин, ТЭА, триметиламин, этиленгликоль, оксид этилена и метанол [51]. Константа скорости деструкции МДЭА меньше, чем ДЭА, примерно в 10 раз. Изучение превращений смесей МДЭА+ДЭА и МДЭА+МЭА под действием  $\text{CO}_2$  (парциальное давление  $\sim 2,6$  МПа) при  $t=120-180$  °С [52] показало, что скорость образования побочных продуктов увеличивается в ряду МДЭА<МЭА<ДЭА согласно кинетическим уравнениям (2.1.6 – 2.1.8):

$$\ln k_{\text{МДЭА}} = 20,34 - 96,420/RT \quad (2.1.6)$$

$$\ln k_{\text{МЭА}} = 19,36 - 85,476/RT \quad (2.1.7)$$

$$\ln k_{\text{ДЭА}} = 12,60 - 58,212/RT \quad (2.1.8)$$

Соответственно, уменьшается энергия активации ( $E_a$ ) протекающих с  $\text{CO}_2$  реакций.

В таблице 2.1.1 указаны основные изученные продукты деградации аминовых растворов.

**Таблица 2.1.1.**

**Продукты деградации аминовых растворов**

Алканол -амин	Компонен ты кислого газа	Условия протекания реакции	Продукты реакции	Свойства продуктов деградации
первичные:				
-МЭА	H <sub>2</sub> S	присутствие кислорода	тиосульфат (ЭА) <sub>2</sub> ·S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	не разлагает-ся при десорбции кислых газов из раствора ЭА
	COS, CS <sub>2</sub>	реакция частично обратима	соли N- (гидроксиэтил)- тиокарбаминовой кислоты	
	O <sub>2</sub>		α-аминоальдегид→ глицин→ гликолевая кислота→ щавелевая кислота→ муравьиная кислота	образуют соли железа, что приводит к коррозии
	CO <sub>2</sub>	водный раствор, t=165-200 °C	оксазолон, N- (гидроксиэтил)- имидазолон, производные этилендиамина	
	оксазолидо н-2		N,N'- диэтилолмочевина→ 1-(2-оксиэтил)- имидазолон-2→ производные этилендиамина	забивают аппаратуру при низких температурах и не поглощают CO <sub>2</sub>
-ДГА	CO <sub>2</sub>	реакция обратима на 90% при t≈210 °C	N,N'-бис- (гидроксиэтоксипил)- мочевина	
вторичные:				
-ДЭА	CO <sub>2</sub>	τ=8 ч., t=125 °C, C <sub>ДЭА</sub> =20%	N,N'-бис- (гидроксиэтил)- пиперазин, N,N',N''- трис-(гидроксиэтил)- этилендиамин, N- (гидроксиэтил)- имидазолон, N- МДЭА, N,N'-бис- (гидроксиэтил)- глицин	
		t=175 °C, C <sub>ДЭА</sub> →2%		
-ДИПА			3-(2-оксипропил)-5- метилоксазолон	
третичные:				
-МДЭА		τ=144 ч., t=180 °C, C <sub>МДЭА</sub> =4,28 моль/л	2-(диметиламино)- этанол, этиленгликоль, 1,4- диметилпиперазин, метанол, N- (гидроксиэтил)- метилпиперазин, ТЭА, триметиламин, оксид этилена	

Основным способом снижения потерь аминов в результате термохимического разложения является вывод продуктов деструкции из системы путем фильтрации и сорбционной очистки (активные угли, цеолиты и др.) раствора.

Добавление к амину небольшого количества водного раствора соды или щелочи ускоряет гидролиз первичного продукта деструкции аминов – оксазолидона-2, что приводит к снижению количества продуктов разложения в растворе.

Немаловажное значение имеет также поддержание температуры регенерации насыщенного амина – не выше 130°C.

Механические потери происходят от разливов и утечек через неплотности аппаратуры в системе хранения и перекачки раствора. Эти потери характеризуют культуру производства и не должны превышать 10% от общих потерь аминов.

Прочие потери вызываются химическим взаимодействием амина с другими компонентами газа (COS, CS<sub>2</sub>, RSH и др.), кислородом воздуха.

Продукт взаимодействия ДЭА с COS при регенерации легко диссоциируется, выделяя амин. Содержание CS<sub>2</sub> в природных газах, как правило, незначительно – до 20 мг/м<sup>3</sup> и продукты реакции CS<sub>2</sub> с ДЭА при нагревании регенерируются на 80% и более. МДЭА с COS и CS<sub>2</sub> не реагирует. Меркаптаны, дисульфиды и тиофены не вступают в реакцию с аминами и поэтому не вызывают потерь поглотителей.

Этаноламины подвержены окислительному разложению. В присутствии кислорода сероводород реагирует с аминами с образованием устойчивых соединений (тиосульфат, соли дитиокарбаминовой кислоты, тиомочевина и др. продукты), которые не удается разложить при нагревании. Для предотвращения потерь амина от окислительного разложения необходимо исключить контакт амина с воздухом (инертная «подушка» в емкостях с амином) [25].

Прочие потери амина с примесями газа и раствора рассчитать практически невозможно, так как очень много веществ может участвовать в этом процессе. Указанные потери принимаются в размере 5-10 мг/м<sup>3</sup> сырьевого газа [50].

## 2.2. Осмоление аминовых растворов

В процессе эксплуатации установки аминовой очистки в результате накопления продуктов побочных реакций наблюдается осмоление рабочего раствора. Накопление смол является автокаталитическим процессом и повышение концентрации смол в растворе усиливает его коррозионные свойства. Критическое значение отношения количества смолы и аминового раствора, выше которого происходит резкое возрастание коррозионных свойств растворов, составляет 0,5-1 при температурах 100-150°C [32].

Выносимая с газом на поверхность земли пластовая вода содержит те или иные количества минеральных солей. Минеральные соли смешиваются также с продуктами побочных реакций и коррозии. Часть образовавшейся смеси накапливается в растворах аминов, а часть осаждается на поверхностях аппаратов, в результате чего в работе установок сероочистки возникает ряд осложнений, аналогичных тем, которые имеют место на установках осушки (повышенный расход поглотителя, вспенивание в системе, отложение солей на поверхностях аппаратов, снижение коэффициента теплопередачи теплообменной аппаратуры и т.д.).

Анализ проб осадков показывает их сложный состав. К примеру, исследование осадков, образующихся в аппаратах цеха сероочистки Мубарекского ГПЗ, показало, что в них содержится 0,80-15,80% - водорастворимых, 7,93-19,24 органических и 63,47-88,71% минеральных соединений. По рентгенометрическим данным в отложениях присутствуют пирит, сидерит, гематит, кварц, гетит, сера, арагонит. Спектральный анализ показал преимущественное содержание (от 1 до >3%) Si, Al, Ca, Mg, Fe. Часть этих соединений могла попасть в систему с технической водой или образоваться вследствие коррозии оборудования, химических превращений, происходящих в растворах амина, деградации применяемого антивспенивателя (группа Si-O-Si или Si-O-R) [33].

Растворимость ряда солей в моноэтоноламина характеризуется данными из таблицы 2.2.1.

**Таблица 2.2.1.**

**Концентрация различных солей в моноэтанолamina C  
при 25 °C, %(масс.)**

Соль	C	Соль	C	Соль	C
NaCl	1.86	KBr	3.27	NaClO <sub>4</sub>	90.8
NaBr	33.6	KCl	42.3	KClO <sub>3</sub>	0.300
NaJ	22.0	NaClO <sub>3</sub>	19.7	KClO <sub>4</sub>	1.36
KCl	0.27	LiBr	60.0	CrCl <sub>2</sub>	19.5
LiCl	30.0	CaCl <sub>2</sub>	14.0	BaCl <sub>2</sub>	45.2

C понижением концентрации растворов растворимость в них солей увеличивается. Минеральные соли в систему могут попасть также с водой, используемой при приготовлении аминовых или других растворов.

### **2.3. Пенообразование на установках очистки кислых газов**

Одной из серьезных трудностей, встречающихся при эксплуатации установок очистки газов от кислых компонентов, является пенообразование. Оно типично для предприятий, применяющих технологию адсорбционного извлечения сероводорода и диоксида углерода водными растворами диэтоламина. Эти негативные явления приводят к потерям амина, снижению производительности установки, снижению производительности установок, коррозии химического оборудования и значительному повышению эксплуатационных затрат. Причины возникновения пенообразования могут быть следующие [33-44]:

- повышение скорости коррозии в системе;
- поступление на установку различных ингибиторов, используемых при добыче газа;
- разложение аминов под воздействием высоких температур;

- накопление в аминовых растворах продуктов побочных реакций;
- попадание в абсорбер тяжелых углеводородов в виде капель;
- наличие в газе минерализованной капельной воды на входе в абсорбер;
- вход в систему минеральных солей с технической водой, используемой для приготовления поглотителей кислых компонентов.

На практике может иметь место каждый из указанных факторов, чаще всего взаимодействуют сразу несколько факторов, и выдача рекомендаций по борьбе с пенообразованием становится трудной задачей. Нередко эти рекомендации сводятся к борьбе с последствиями пенообразования, а не его причиной.

Доказано [39], что вспенивание чаще возникает в аппаратах с высокими нагрузками по газу и жидкости. Внешним признаком пенообразования является резкое увеличение перепада давления в колонне, поэтому для своевременного предупреждения вспенивания необходим контроль за этим показателем.

Наличие в системе интенсивного пенообразования приводит к увеличению потерь абсорбента и ухудшению качества товарного газа. Эти факторы, а также повышенный перепад давления в абсорбере могут служить подтверждением пенообразования в системе.

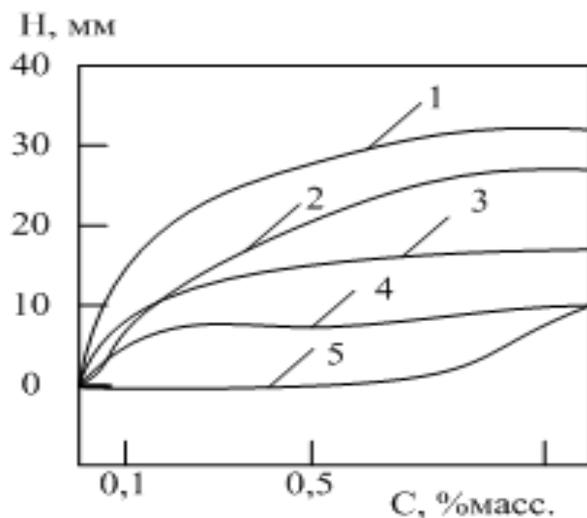
Интенсивность пенообразования зависит также от поверхностного натяжения абсорбента. Этот процесс осуществляется тем легче, чем меньше поверхностное натяжение раствора ( $\sigma$ ). Поэтому попадание поверхностно-активных веществ (ПАВ) в поглотители снижает значение  $\sigma$  и способствует пенообразованию.

Плохо смачиваемые вещества (механические примеси, продукты коррозии и т.д.) прилипая к поверхности пузырьков газа, препятствуют их сращиванию и вместе с ними переходя в пену способствуют ее стабилизации.

Влияние углеводородов и метанола на вспениваемость раствора ДЭА характеризуется кривыми рисунка 2.3.1 [34]. С увеличением температуры

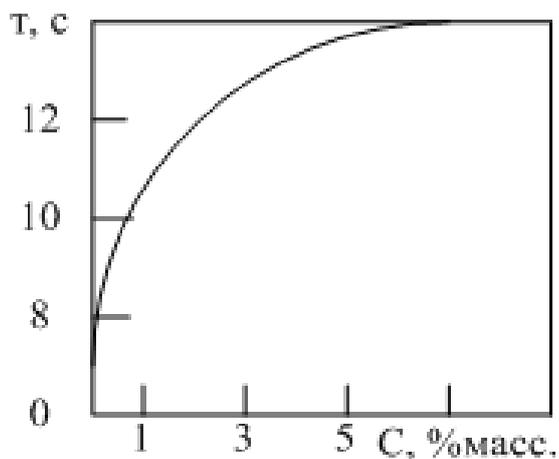
кипения углеводородов их влияние на вспениваемость раствора возрастает. Наибольший эффект оказывают парафиновые углеводороды.

**Рисунок 2.3.1.** Влияние содержания различных добавок С на пенообразующую способность 25%-го раствора ДЭА (Н – высота пены): 1 – ундекан; 2 – нонан; 3 – фракция конденсата К.К. – 150°C; 4 – конденсат ГКМ; 5 – циклогексан.



Влияние смеси солей  $MgCO_3$ ,  $CaCO_3$ ,  $KCl$ ,  $K_2SO_4$  на вспениваемость раствора МЭА показано на рисунке 2.3.2. В работе [36] отмечено, что наибольшее пенообразование вызывают карбонаты кальция и магния.

**Рисунок 2.3.2.** Зависимость продолжительности жизни пены  $t$  от концентрации солей  $c$  в растворе МЭА.



На установках очистки газов от кислых компонентов борьба с пенообразованием ведется в основном по двум направлениям:

- применение специальных реагентов для гашения пены;
- очистка растворов от побочных примесей.

Большое значение придается также подбору реагентов для интенсификации добычи и борьбы с коррозией с тем, чтобы их попадание в поглотители кислых компонентов не вызывало интенсивного пенообразования [34].

В качестве пеногасителей могут использоваться полиметилсилоксаны или их смеси, вещества на основе кремнеорганического полимера – «Антиадгезив АС», высокомолекулярные спирты (полиалкиленгликоль, октилфеноксизтанол, стеариновый спирт, олеиловый спирт и т.д.).

Из силоксановых соединений применяют ДЦ антифоам А, спластик, компаунд (США), антифрон (ГДР), Родорсил-426Р (Франция). Из российских антивспенивателей можно указать эмульсия ВНИПИГАЗ-1, КЭ-10-12, КЭ-10-21, И-1-А. Они нетоксичны, взрывобезопасны, негорючи, их активные вещества имеют температуру кипения более 300 °С.

Полисилоксаны  $(\text{Re}_2\text{SiO}_3)_n$  представляют собой бесцветные маслянистые жидкости с различной молекулярной массой и вязкостью. Силоксановые жидкости имеют высокую термическую стабильность. Их пеногасящая способность проявляется в кислой, щелочной и нейтральных средах при самых незначительных массовых долях (0,0001-0,001%).

Пеногасители снижают прочность поверхности пленок, разделяющих газовые пузырьки и жидкую фазу. Противопенные свойства пеногасителей проявляются только при концентрациях, превышающих пределы их растворимости в пленке.

На установках сероочистки для пеногасителей устанавливаются специальная емкость и дозировочные насосы. По мере необходимости с помощью дозировочных насосов пеногаситель нагнетается в поток регенерированного раствора перед входом в абсорбер. За счет подачи пеногасителя в трубопровод обеспечивается его равномерное распределение в абсорбенте.

## 2.4. Коррозия аппаратуры

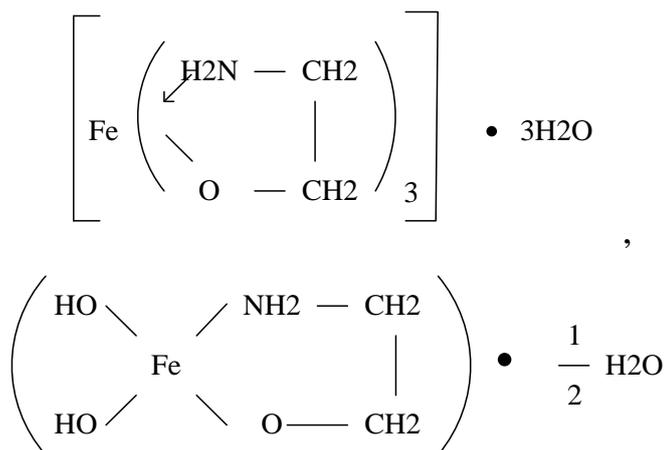
Практически все оборудования и коммуникации установок очистки газа от кислых компонентов подвергаются коррозии. Основной причиной коррозии считается наличие в системе сероводорода и диоксида углерода, который является более агрессивным, чем  $\text{H}_2\text{S}$  [14].

Принято считать, что  $\text{CO}_2$  при взаимодействии с материалом оборудования и труб образует растворимый бикарбонат железа. При подогреве раствора происходит выделение  $\text{CO}_2$  и осаждение железа в виде нерастворимого карбоната.

Сероводород приводит к образованию сернистого железа. Частично это соединение может образовывать на поверхности металла защитную пленку. Однако одновременное наличие в газе  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  в определенных условиях может обусловить синэргический эффект, т.е. каждый из этих компонентов может усилить коррозионное действие другого.

Коррозии оборудования также способствует накопление в растворе твердых частиц, которые разрушают защитные пленки, вызывают эрозию металла. Такими твердыми частицами являются сульфид железа, окись железа, пыль, песок, прокатная окалина, которые попадают в абсорбер вместе с потоком газа.

В определенных условиях, особенно при повышенной температуре, возможно образование комплексов железа с моноэтаноламином хелатного типа



Такие же соединения могут образовывать диамины и другие полиамины. При охлаждении раствора и взаимодействии этих соединений с сероводородом выпадает в осадок сернистое железо, а исходный компонент, участвующий в образовании хелата, регенерируется и вновь реагирует с железом в тех частях установки, где поддерживается высокая температура.. Таким образом, продукты коррозии не расходуются в процессе коррозии, а накапливаются в растворе.

При высоких температурах может протекать реакция между металлическим железом и угольной кислотой с образованием растворимого бикарбоната железа  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ . При десорбции  $\text{CO}_2$  в регенераторе бикарбонат железа превращается в нерастворимый карбонат железа  $\text{FeCO}_3$ , который осаждается на стенках аппаратов и трубопроводов [53].

Оборудование установок аминовой очистки газов помимо общей коррозии подвергается и другому виду разрушения – коррозионному растрескиванию низколегированных и углеродистых сталей в регенерированных и насыщенных сероводородом и углекислым газом (или одним из этих газов) аминовых растворах. Вероятность растрескивания возрастает с повышением температуры. Зарегистрированы случаи появления коррозионных трещин в абсорберах, десорберах, теплообменниках, трубопроводах.

**Таблица 2.4.1.**

**Скорость коррозии стали 20 в различных абсорбентах ( $p=50$  МПа,  $t=90$  °С,  $\Sigma\alpha=0,5$  моль/моль,  $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2=2:1$ )**

Абсорбент, % масс.	Скорость коррозии, мм/год
ДЭА (40 %)	0,06
МДЭА (40 %)	0,074
МДЭА + ДЭА (40 %)	0,09
Укарсол-702 (70 %)	0,05

Ещё одним видом коррозии оборудования установок сероочистки является расслоение углеродистых и низколегированных сталей под действием водных сероводородсодержащих сред, образующихся в результате десорбции кислых газов.

В отдельных видах оборудования установок сероочистки при изготовлении его из углеродистых и низколегированных сталей скорость электрохимической коррозии столь значительна, что не может быть обеспечен проектный срок службы таких аппаратов из-за утонения стенок. Это относится к кипяtilьникам (ребойлерам) колонн, десорберам, сепараторам и некоторым другим аппаратам, эксплуатирующимся в среде кислых газов, поступающих из десорбера. Перечисленные аппараты или отдельные их элементы рекомендуется изготавливать из легированных сталей (X18H10T; X17H13M2T и др.) [54]. Стоимость оборудования в этом случае возрастает в несколько раз.

При очистке газа водными растворами аминов коррозия происходит по всему тракту поглотительного раствора. Наиболее интенсивная коррозия наблюдается в зонах с максимальной концентрацией кислых газов и максимальной температурой, поэтому в промышленных условиях наиболее интенсивной коррозии обычно подвержены теплообменники, кипяtilьники, конденсаторы, десорберы.

Скорость коррозии увеличивается с повышением температуры, концентрации кислых компонентов и количества воды в системе, а также при наличии продуктов реакций окисления и разложения аминов, минеральных солей, увеличение скорости насыщенного абсорбента в коммуникациях и т.д. Следовательно, в этих условиях скорость коррозии может быть снижена при соответствующем увеличении производительности разгонки и фильтрации.

Скорость коррозии зависит от материала оборудования и качества его изготовления. Легированные стали менее подвержены коррозии, следовательно, наиболее уязвимые места установок (коммуникация

насыщенного раствора от рекуперативного теплообменника до десорбера, верхняя часть десорбера, конденсатор-холодильник, используемый для охлаждения верхнего продукта десорбера, трубный пучок испарителя и т.д.) должны быть изготовлены из легированных сталей.

Следует отметить, что на надежную эксплуатацию установок очистки высокосернистых газов влияет выбор материала для тех частей установки, которые непосредственно контактируют с высокосернистым газом. С увеличением прочности сталей их чувствительность к водородной коррозии возрастает.

Продукты разложения вызывают повышенный, нежели сами чистые растворы аминов, износ аппаратов и коммуникаций, поэтому их следует периодически удалять из раствора.

Скорость коррозии стали различных марок в водном растворе аминов, содержащем  $\text{CO}_2$ , изучена в ряде работ [53, 54]. Установлено, что скорость коррозии стали Ст.3 в 10-100 раз выше скорости коррозии нержавеющей стали марки 1X18H10T [14]. Кроме того, коррозия углеродистой стали резко возрастает в местах ее контакта с легированными сталями [29]. Наблюдались случаи коррозии нержавеющей сталей [38]. Наибольшей стойкостью к коррозионному растрескиванию и межкристаллитной коррозии обладает сталь марки 0X21H6M21 [54].

При неблагоприятных условиях эксплуатации и отсутствии специальных мер коррозия может принять катастрофический характер и за 5-6 месяцев вывести из строя почти все оборудование, работающее при температуре выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (включая насосы). Эрозионно-коррозионному разрушению подвергается даже оборудование, находящееся в контакте с жидкостью при температуре окружающей среды. Наиболее сильной коррозии обычно подвержены теплообменники, кипятильники, а также конденсаторы флегмы, регенераторы и дроссельные вентили на линии насыщенного раствора.

На скорость коррозии оказывает влияние также соотношение  $\text{CO}_2:\text{H}_2\text{S}$  в очищаемом и десорбированном газах. Принято считать, что  $\text{H}_2\text{S}$  при взаимодействии с железом образует сульфид железа. При отсутствии эрозии сульфид железа на поверхности металла создает защитную пленку. Учитывая это, наибольшее насыщение раствора допускается при очистке газов с меньшим содержанием  $\text{CO}_2$  и большим содержанием  $\text{H}_2\text{S}$ . В обратном случае степень насыщения раствора должна быть как можно меньше [9].

Выбор концентрации применяемого раствора также осуществляется с учетом отношения  $\text{H}_2\text{S}:\text{CO}_2$ . Чем выше его значение, тем более концентрированный раствор можно применять.

Интенсивность коррозии возрастает в ряду: первичные алканол амины-вторичные-третичные, так как более реакционноспособные первичные и вторичные амины требуют более высоких температур для десорбции кислых газов, остаточное содержание кислых газов в регенерированных растворах таких аминов также выше. На границе раздела фаз существенным фактором разрушения становится кавитация.

Сульфид железа ( $\text{FeS}$ ) обычно содержится в качестве загрязняющей примеси в рабочем/технологическом газе аминной системы, содержащем  $\text{H}_2\text{S}$ . Серная кислота воздействует на углеродистую сталь, образуя  $\text{FeS}$ , который оседает на углеродистой стали и образует слой, защищающий от воздействия кислоты. Такая пассивация позволяет использовать углеродистую сталь в деталях конструкции.

Взвешенные частицы  $\text{FeS}$  являются причиной многих проблем: они забивают трубки обменников, поддонов абсорбционных и десорбционных отсеков, трубопровод, что приводит к сбоям и снижению показателей тепло- и массообмена. Взвешенный  $\text{FeS}$  представляет собой твердые частицы, вызывающие износ, которые являются еще одной причиной эрозии защитных слоев  $\text{FeS}$ , что приводит к циклу коррозия – эрозия – коррозия – эрозия. Эти твердые частицы имеют тенденцию к перемещению

на границу раздела воды и нефти. Соединение верхних слоев углеводородов и твердых частиц FeS на поверхности аминного раствора приводит к усилению пенообразования. FeS также стабилизирует структуру пены и эмульсий, не давая выделиться жидкости.

В аминной системе существует три вида условий, препятствующих пассивации сульфидом железа, таким образом, увеличивающих коррозию и образование свободного FeS: механические, термальные и химические. Механические условия включают вибрации, эрозию в высокоскоростных зонах, механические удары при запуске и остановке, которые повреждают слой сульфида железа, а высвободившиеся частицы попадают в аминный поток. В результате резких температурных изменений частицы FeS также могут отделиться от углеродистой стали, и в результате механического воздействия увлечь за собой еще большее количество частиц, и привести к износу всей системы. Химические факторы воздействия на пассивационную способность FeS – это высокое содержание термостойких солей и продуктов аминного распада.

Основное оборудование установок очистки газа изготавливается из углеродистой стали и лишь наиболее подверженные коррозии узлы (трубные пучки теплообменников, кипятильников, холодильников) из нержавеющей стали, скорость коррозии которой в 10-100 раз ниже, чем углеродистой стали.

Абсорберы обычно не корродируют, хотя бывают случаи коррозионного растрескивания при определенных условиях. Одним из средств борьбы с растрескиванием является ожиг сварных швов.

Термообработке подвергаются и сами колонны. Срок службы абсорберов и десорберов поддерживается увеличением толщины стенок при их изготовлении.

В теплообменниках трубные пучки корродируют как со стороны насыщенного, так и регенерированного раствора, что объясняется высоким содержанием кислых газов в растворе и неполной их отпаркой из раствора.

При этом особенно интенсивная коррозия происходит в высокотемпературной секции теплообменников, в которых раствор перегревается выше температуры кипения и происходит десорбция кислых газов. Кожухи из углеродистой стали обычно корродируют значительно слабее.

Особенно агрессивны условия работы кипятильников (ребойлеров), что связано с тем, что в них зачастую происходит отпарка значительного количества  $\text{CO}_2$  при температуре около  $130\text{ }^\circ\text{C}$ , и образуются застойные зоны, содержащие  $\text{CO}_2$  и продукты деструкции амина.

Подвержены коррозии и конденсаторы-холодильники парогазовой смеси, выходящей из десорбера. Добавление этаноламина (до 1%) в газообразную систему  $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}-\text{CO}_2$  приводит к значительному ослаблению коррозии углеродистой стали. Поэтому, в последнее время охлаждение парогазовой смеси проводится в верхней части десорбера путем непосредственного контакта с флегмой, циркулирующей в замкнутом контуре.

Ниже приведены мероприятия по борьбе с коррозией на аминовых установках очистки газа.

На стадии эксплуатации:

- поддержание низких скоростей в теплообменниках амин/амин;
- циркуляция насыщенного раствора амина по трубам теплообменника, а регенерированного раствора – в межтрубном пространстве;
- поддержание повышенного давления в теплообменниках с целью предотвращения выделения из раствора кислых газов при снижении давления и повышении температуры насыщенного раствора;
- применение ингибиторов коррозии, особенно при высокой степени насыщения амина кислыми газами ( $>0,5$  моль/моль).

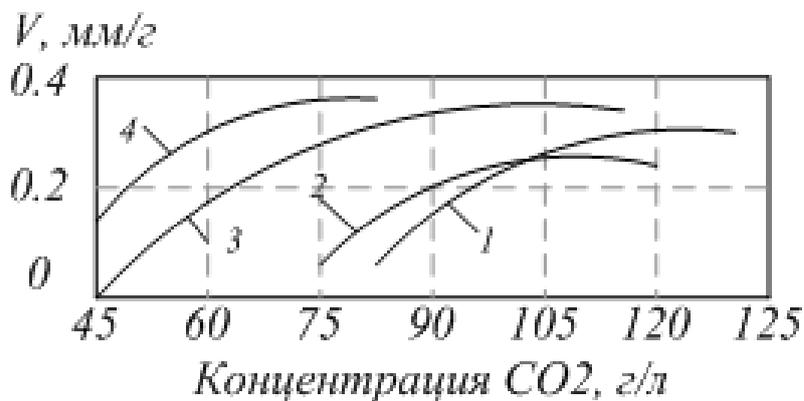
На стадии проектирования и изготовления:

- правильный выбор рабочего раствора и конструкции оборудования;

- правильный выбор металла для изготовления оборудования и трубопроводов;
- термообработка сварных соединений.

Главным требованием для ослабления коррозии является хорошее качество поглотительного раствора (снижение содержания в растворе продуктов побочных реакций – не более 0,2%, а также солей жесткости и механических примесей) – это достигается путем непрерывного вывода примесей из раствора на фильтрацию.

**Рисунок 2.4.1.** Зависимость скорости коррозии углеродистой стали от концентрации  $\text{CO}_2$  в 20%-ном растворе МЭА и температуры: 1 – при 40 °С; 2 – при 60 °С; 3 – при 100 °С; 4 – при 130 °С.





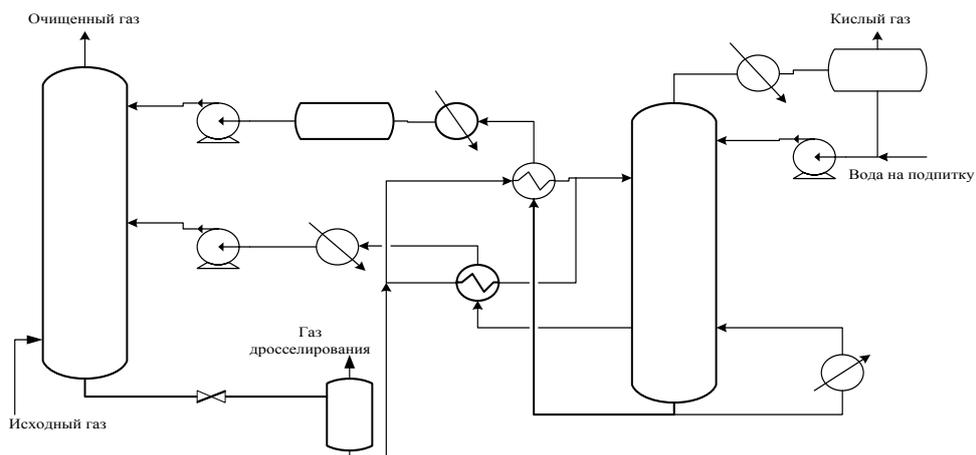
## Процесс AdvAmine

AdvAmine - это полный набор процессов очистки природного газа с помощью аминов (ДЭА, МДЭА и активированный МДЭА). Эти процессы покрывают все типы очистки от кислых газов, для любых составов исходного газа и любых требований к чистоте продукта - до концентраций  $H_2S$  ниже 0,0001 % и  $CO_2$  - ниже 0,005 %.

Набор AdvAmine базируется на обширном промышленном и эксплуатационном опыте фирмы TOTAL, которая разработала этот способ. В него входят следующие процессы: ДЭА с высокой нагрузкой: высокая концентрация поглотителя (ДЭА - 4 моль/л) и высокая загруженность поглотителя по кислому газу (1 моль газа на 1 моль ДЭА) для высокоэффективной и полной очистки от кислых газов; МДЭА: водный раствор чистого МДЭА для селективной очистки от  $H_2S$  или обогащения  $H_2S$ ; Активированный МДЭА: для всех процессов полной очистки от кислых газов и для грубой очистки от  $CO_2$  - раствор содержит запатентованные активаторы. Этот процесс предлагает такие преимущества, как частичная/полная регенерация путем дросселирования абсорбента при очистке от  $CO_2$ .

Для всех этих процессов предложены различные схемы, от обычной с абсорбцией и термической регенерацией до более усложненных. Например, схема с двойным разделенным потоком, показанная на рисунке 3.1.2, позволяет максимизировать степень очистки и минимизировать энергозатраты.

**Рисунок 3.1.2.** Технологическая схема процесса AdvAmine



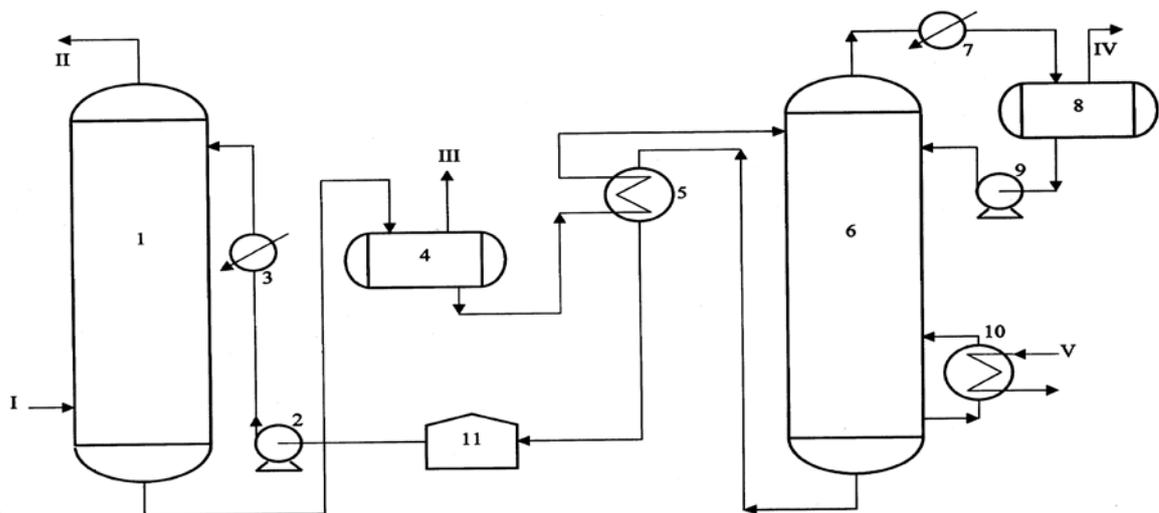
### 3.2. Технологическое оформление установок аминовой очистки газов

Схемы установок аминовой очистки газа водными растворами алканоламинов отличаются в основном способами подачи абсорбента. Здесь можно выделить четыре основных способа.

1-й способ – подача раствора абсорбента одним потоком на верхнюю тарелку абсорбера [46] (Рис. 3.2.1) при температуре 30-40<sup>0</sup>С – используется обычно при относительно невысоком содержании сероводорода и диоксида углерода в газе и, следовательно, небольшом суммарном тепловом эффекте протекающих реакций.

**Рисунок 3.2.1.** Схема однопоточной очистки газа растворами этаноламинов

I - газ на очистку; II - очищенный газ; III - экспанзерный газ; IV - кислый газ; V - водяной пар; 1 - абсорбер; 2,9 - насосы, 3,7 - холодильники; 4 - экспанзер, 5 - теплообменник, 6 - десорбер; 8 - сепаратор; 10 - кипятильник; 11 - емкость регенерированного амина.

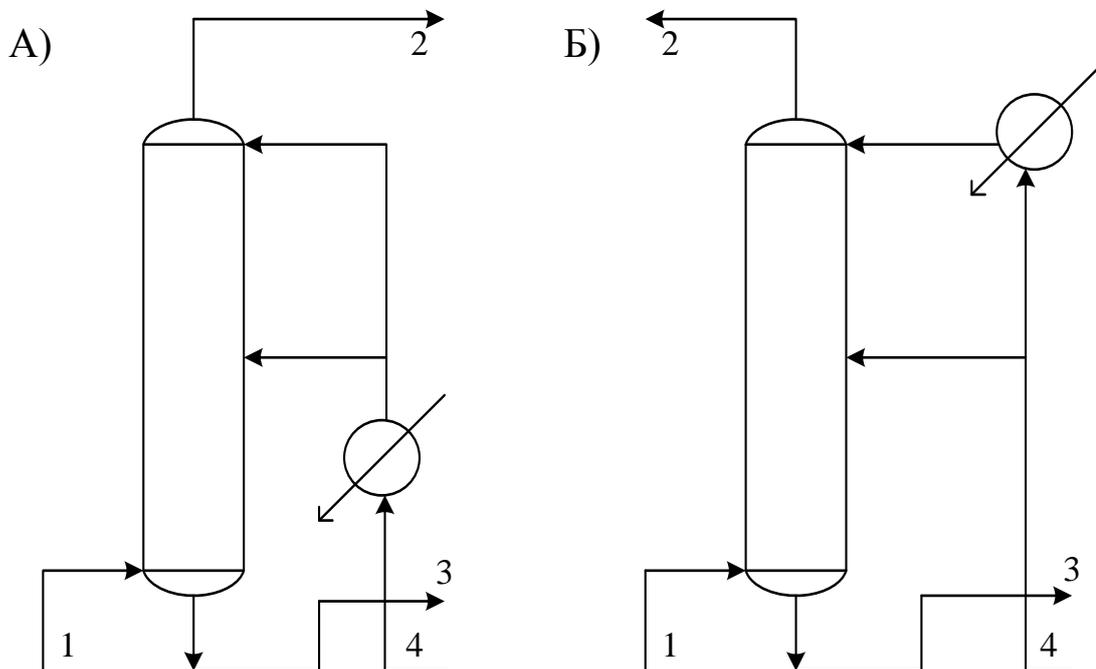


2-й способ – подача абсорбента двумя потоками с одинаковой температурой (30-40<sup>0</sup>С) [55] (Рис. 3.2.2.А). Этот способ целесообразно использовать при высоких концентрациях кислых компонентов в сыром газе. Часть потока регенерированного амина (65-75 % масс.) подается на одну из тарелок в средней части абсорбера. Стекая вниз по тарелкам, амин

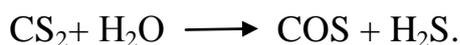
контактирует с восходящим потоком газа, подаваемым под нижнюю тарелку абсорбера. В нижней части аппарата происходит интенсивное взаимодействие кислых компонентов газа с амином и повышение температуры за счет экзотермичности протекающих реакций. При повышении температуры химическое равновесие целевых реакций смещается в обратном направлении и степень извлечения кислых компонентов понижается. Избыточное тепло выводится из колонны с потоком насыщенного абсорбента. В верхней части абсорбера происходит контактирование газового потока со свежим охлажденным абсорбентом, подаваемым на верхнюю тарелку колонны и доизвлечение кислых компонентов из газа. Этот способ подачи амина позволяет сократить расход электроэнергии на перекачку раствора и снизить расход абсорбента для достижения требуемой степени очистки газа.

**Рисунок 3.2.2.** Схема подачи потоков аминового раствора с одинаковой (А) и разной (Б) температурой абсорбента

1 – газ на очистку; 2 – очищенный газ; 3 – насыщенный раствор абсорбента; 4 – регенерированный раствор абсорбента; 1 – абсорбер; 2 – холодильник



3-й способ – подача абсорбента двумя потоками разной температуры (Рис. 3.2.2.Б). В этом случае 70-75 % раствора амина подается в середину абсорбера при температуре 60-70 °С, а остальное количество – на верхнюю тарелку абсорбера с температурой 30-40 °С. Такая подача абсорбента применяется в тех случаях, когда сырой газ содержит COS и CS<sub>2</sub>. Создание зоны повышенных температур в нижней части абсорбера позволяет повысить степень извлечения кислых компонентов за счет протекания реакции гидролиза COS и CS<sub>2</sub>:



Образующиеся сероводород и диоксид углерода реагируют с амином в верхней зоне абсорбционной колонны.

4-й способ – подача раствора амина двумя потоками разной степени регенерации. Этот способ используется для очистки газов с высоким содержанием кислых компонентов. Схема подачи раствора амина отличается от предыдущей схемой тем, что в среднюю секцию абсорбера подается частично регенерированный раствор, отбираемый с одной из тарелок десорбера и охлажденный в теплообменнике до +50-60 °С. Глубокой регенерации подвергается только часть раствора, которая подается вверх абсорбера при температуре 40-50 °С для обеспечения тонкой очистки газа. Такая схема оказывается экономичнее традиционной на 10-15% за счет снижения расхода пара на стадии регенерации.

Таким образом выбираем 3-й способ подачи раствора амина двумя потоками с разной температурой, так как этот способ позволяет повысить степень извлечения кислых компонентов.

### 3.3. Технические решения, положенные в основу проекта

Образование продуктов деградации в растворах алканоламинов – одна из серьезных проблем, возникающая при эксплуатации установок очистки газа, приводящая к нарушению режима работы установок, ухудшению качества очищенного газа, потерям абсорбента и, как следствие этого, к необходимости снижения производительности установки по газу.

Основная причина продуктов деградации – примеси, поступающие с сырым газом и попадающие в абсорбент (жидкие углеводороды, пластовая вода, механические примеси, ингибиторы коррозии, ПАВ, смолистые вещества и др.). Также огромное влияние оказывают высокие температуры процесса, перепады давления, смазочные масла, продукты коррозии и вспенивания амина.

Для предотвращения указанных проблем на газоперерабатывающем заводе выполняются следующие основные мероприятия:

1. Сведение к минимуму содержания в поступающем на очистку газе примесей, вызывающих или способствующих вспениванию, коррозии и образованию побочных продуктов.
2. Периодическая промывка и очистка аппаратов от шлама.
3. Для удаления из циркулирующего аминного раствора веществ, вызывающих повышенное вспенивание, используется фильтрация этого раствора через слой активированного угля (АУ). При этом через систему очистки пропускается от 5 до 20 % циркулирующего поглотительного раствора.
4. Применение антивспенивателей, ингибиторов коррозии [22].

Но у всех этих мероприятий есть недостатки:

1. Применение пеногасителей не устраняет полностью самих возбудителей пенообразования, а только на время гасит процесс вспенивания. Передозировка пеногасителя ведет к образованию более стабильной и трудно гасимой пены;

2. Применение фильтрации на угольных адсорбентах эффективно непродолжительный период времени, в период перезагрузки угля полностью выключается узел фильтрации амина, что ведет к накоплению пенообразующих веществ [8, 25].

В свою очередь, применение процесса фильтрации всего объема амина через угольные фильтры приводит к увеличению числа фильтров и объема отработанного адсорбента и, как следствие, к резкому увеличению затрат на обслуживание процесса.

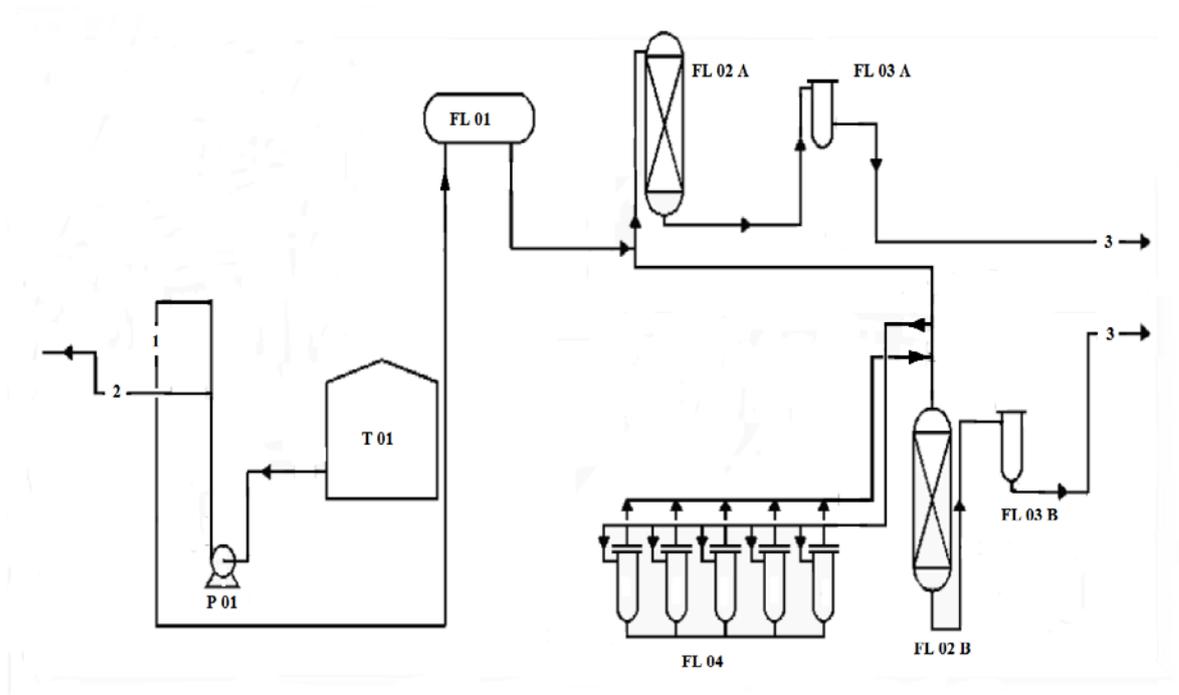
Согласно существующей схеме (Рис. 3.3.1) на линии подачи регенерированного амина установлен ряд фильтров грубой и тонкой очистки, которые задерживают уносимый с аминовым раствором активированный уголь.

При работе по данной схеме предусмотрены такие операции, как: еженедельная замена фильтрующего агента в FL01 (целлюлоза), ежемесячная пропарка угольных фильтров (проводится в атмосферу) и их промывка, также предусмотрена ежеквартальная замена всего объема активированного угля в узле фильтрации [26].

Процесс замены адсорбента представляет собой длительный и трудоемкий процесс. Перед сменой угля проводится пропарка угольного фильтра и системы фильтрации в целом с выходом в атмосферу. После пропарки и снижения температуры в фильтре, его вскрывают и выгружают вручную уголь, что влечет за собой большие трудозатраты.

**Рисунок 3.3.1.** Технологическая схема существующего адсорбционного узла фильтрации аминового раствора:

T01 – емкость хранения амина; FL01 – фильтр грубой очистки; FL02 А,В – угольные фильтры; FL03 А,В – фильтры очистки аминового раствора от уносимого активированного угля; FL04 – фторопластовый фильтр; P01 – аминовый насос; 1 – раствор амина на фильтрацию; 2 – раствор амина на стадию абсорбции; 3 – отфильтрованный раствор амина в ёмкость хранения.



Загрузка угля идет также вручную через верхний люк аппарата. После загрузки угольный фильтр заполняют водой, дренируют и пускают в работу.

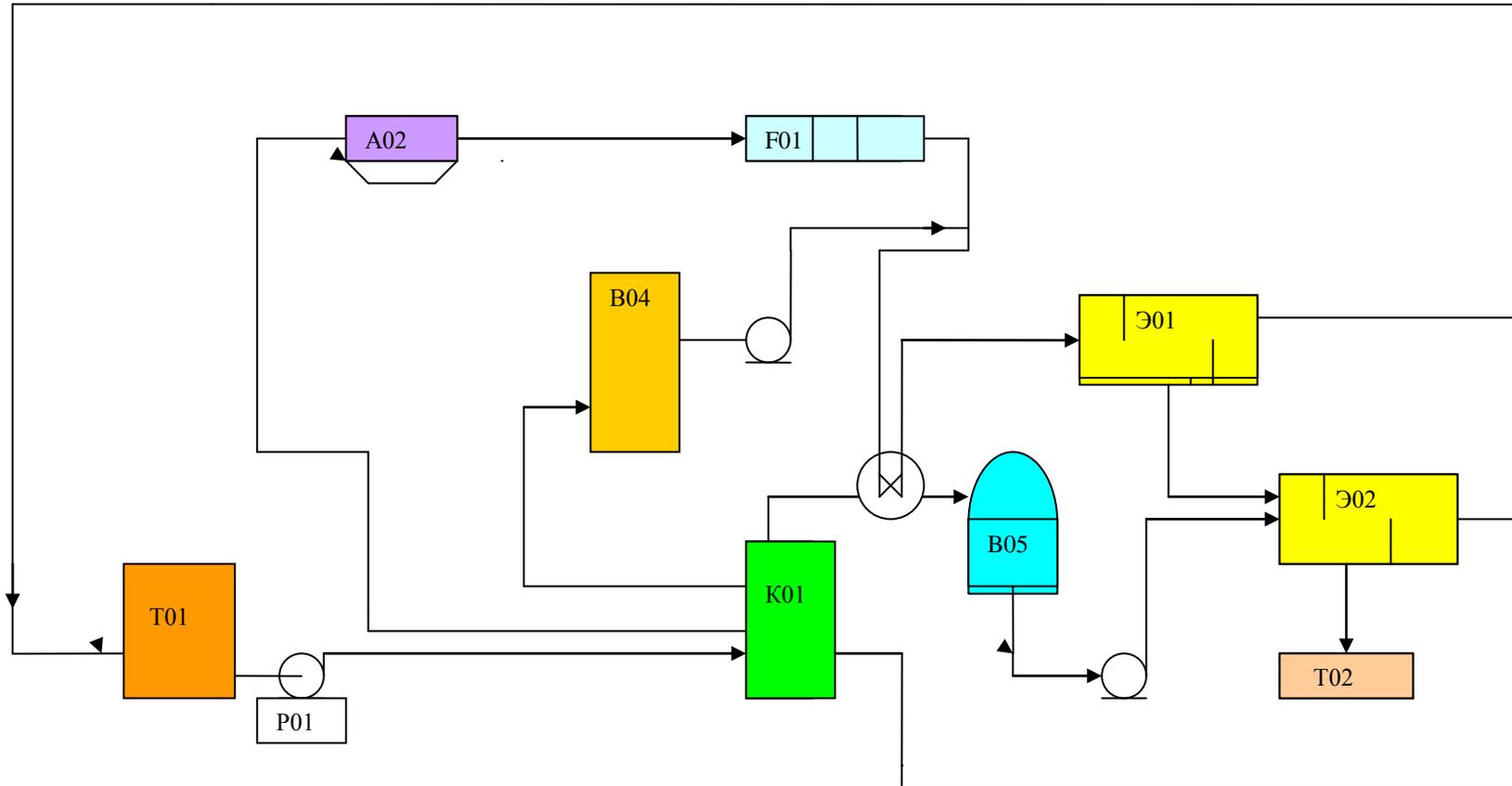
На основании вышесказанного, были предложены альтернативные методы вывода пенообразующих веществ из поглотительного алканоламинового раствора, лишенные перечисленных недостатков.

Наиболее перспективным представляется экстракционный процесс, при котором удаление пенообразователей осуществляется экстракцией [24].

В качестве экстрагента предлагается использовать полифениловые эфиры (ПФЭ) марок 5Ф4Э и Н-ПФЭ. Эффективность ПФЭ в качестве экстрагента в процессе вывода пенообразующих веществ из поглотительного аминового раствора доказана лабораторными исследованиями.

Для проведения процесса экстракционной очистки предложена следующая схема (Рис. 3.3.2): часть или весь поток аминового раствора, подаваемый из емкости хранения Т01, после охлаждения поступает в экстрактор Э01, где происходит смешение аминового раствора и

экстрагента (ПФЭ). В процессе экстракции происходит разделение очищенного аминового раствора и насыщенного ПФЭ. Аминовый раствор возвращается в систему, а в насыщенный раствор ПФЭ впрыскивается реэкстрактор-метилэтилкетон (МЭК), после чего эта смесь направляется в разделитель Э02. В разделителе происходит механическое удаление выделяющегося осадка веществ, растворимых в ПФЭ и не растворимых в смеси ПФЭ и МЭК.



**Рисунок 3.3.2.** Технологическая схема предлагаемого экстракционного узла фильтрации аминового раствора:

T01 – резервуар хранения аминов; P01, 04, 05 – насосы; A02 – воздушный холодильник; F01 – фильтр от мехпримесей; B04 – емкость хранения экстрагента (ПФЭ); E04 А,В – испарители; B05 – емкость хранения МЭК; Э01, 02 – экстракторы; K01 – отпарная колонна, T02 – емкость хранения нефтешламов.

Смесь МЭК+ПФЭ подается в отпарную колонну К01, где происходит регенерация экстрагента. Сверху колонны выходит регенерированный МЭК, снизу – ПФЭ.

Оценка существующего оборудования установки аминовой очистки газа на ГПЗ показала, что внедрение экстракционной очистки возможно на уже существующих мощностях. Данная схема предусматривает частичное переоборудование существующих аппаратов. Фильтр FL01А переоборудуется в экстрактор Э01, фильтр FL01В – в разделитель Э02, фильтр FL02А – в отпарную колонну К01 для смеси ПФЭ+МЭК с подводом тепла за счет потока регенерированного амина. Емкость В05 – емкость хранения ПФЭ.

Внедрение этого процесса на производстве уменьшит выброс отходов в виде насыщенного активированного угля, исключит трудозатраты на перегрузку этого адсорбента и позволит отказаться от использования угольных фильтров. Наличие установки экстракционной очистки обеспечит непрерывность цикла очистки аминовых растворов и существенно снизит возможность вспенивания раствора амина в абсорбере.

Все перечисленное приведет к значительному улучшению технико-экономических показателей работы установки аминовой очистки на ГПЗ. Кроме того, выгрузка отработанных материалов (активированного угля в количестве 29 т/г и др.), а также исключение из рабочего цикла установки процесса пропарки и промывки угольных фильтров и других фильтрующих элементов сократит выброс в атмосферу вредных веществ. Следовательно модернизированный процесс существенно улучшит экологическую обстановку в районе расположения предприятия.

### 3.3.1 Описание технологической схемы

Сырьем для проектируемой установки сероочистки являются высокосернистые и малосернистые природные газы месторождений УДП «Мубарекнефтегаз», которые подвергаются абсорбционной очистке.

Абсорбент представляет собой раствор амина, состоящий из 15% ДЭА, 15% МДЭА, 69,98% воды и небольшого количества примесей 0,01%  $H_2S$  и 0,01%  $CO_2$ . В составе установки имеются три основных блока:

1. Блок очистки газа;
2. Блок регенерации раствора амина;
3. Блок фильтрации раствора амина.

На рисунке 3.3.1.1 представлена технологическая схема проектируемой установки аминовой очистки природного газа от кислых компонентов.

#### 3.3.1.1. Блок очистки газа

Газ перед поступлением на очистку проходит пункт замера количественных показателей; узел смешения газов разных месторождений и газовых промыслов в определенных пропорциях; узел сепарации В01 для отделения от газов жидких углеводородов. Давление газа на входе на установку составляет 58-60 кгс/см<sup>2</sup>.

Подаваемый с блока сепарации неочищенный сырьевой газ подогревается в теплообменнике Е01 до температуры не менее +20<sup>0</sup>С за счет тепла регенерированного амина и подается на очистку в нижнюю часть абсорбера С01. Подогрев газа может не производиться, если температура его достаточно высокая.

В абсорбере газ, проходя снизу вверх, контактирует со встречным потоком раствора амина, освобождается от кислых компонентов и выводится на блок осушки.

Давление очищенного газа до 60 кгс/см<sup>2</sup>.

Раствор амина в абсорбер С01 подается в две точки:

- на 15 тарелку 75 % с температурой  $75 \div 90$  °С;
- на 25 тарелку 25 % с температурой  $35 \div 50$  °С.

Это позволяет уменьшить нагрузку на верхнюю часть абсорбера и сократить вынос абсорбента с газом. Дополнительно охладить верхний поток и достичь более тонкой очистки газа.

Из емкости хранения амина Т01, регенерированный раствор амина подается подпорными насосами Р01 на охлаждение в воздушный холодильник А02. В воздушном холодильнике регенерированный амин охлаждается до температуры  $75 \div 90$ °С и поступает на прием насоса высокого давления Р02.

С нагнетания насоса Р02 часть раствора амина с температурой  $75 \div 90$ °С и расходом до  $260 \text{ м}^3/\text{час}$  подается на 15 тарелку абсорбера. Другая часть охлаждается в воздушном холодильнике А03, в теплообменнике Е01 и с температурой до  $50$ °С и расходом до  $240 \text{ м}^3/\text{час}$  подается на 25 тарелку.

Стекая по тарелкам и насыщаясь  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , раствор амина собирается в кубе колонны и выводится в емкость расширения (экспанзер).

Емкость расширения (экспанзер) В02 работает под давлением  $7 \text{ кгс/см}^2$  и служит для частичной дегазации насыщенного раствора амина. Газы расширения, состоящие из легких углеводородов и кислых газов, проходят колонну С03, очищаются амином от кислых компонентов и выводятся в топливную сеть завода или в коллектор низконапорных газов и далее на компремирование. Газы расширения из В02 можно сбрасывать на факел.

Колонна С03 оснащена 10 клапанными тарелками и расположена на емкости расширения В02. Раствор амина подается на 10 тарелку после теплообменника Е01 с температурой до  $50$ °С. Расход раствора амина до  $50 \text{ м}^3/\text{час}$ .

### 3.3.1.2. Блок регенерации раствора амина

Регенерация раствора амина от  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  производится в десорбере (отпарной колонне) С02. Колонна оснащена 33 клапанными тарелками.

Дегазированный от углеводородов раствор амина из емкости В02 поступает в теплообменник Е02, где подогревается до  $110^\circ\text{C}$  за счет тепла регенерированного амина и подается на 20 тарелку десорбера С02.

Насыщенный раствор амина, стекает по тарелкам, на которых за счет тепло- и массообмена с восходящим паровым потоком выделяют сероводород и диоксид углерода.

Окончательная регенерация раствора амина осуществляется в выносном подогревателях типа рибойлер Е03. Раствор амина со второй полуглухой тарелки десорбера сливается в межтрубное пространство рибойлера Е03, подогревается паром низкого давления до  $132^\circ\text{C}$  и через перегородку поступает в кубовую часть десорбера. Паровая фаза из рибойлера подается под 2-ю тарелку десорбера. Каждый рибойлер оснащен впрыскным конденсатоотборником.

Паровой поток, состоящий в основном из кислого газа и паров воды, проходит тарелки отпарной части десорбера, промывную 22 тарелку, полуглухую 23 тарелку и поступает в верхнюю часть десорбера, оснащенную десятью тарелками. Назначение верхней части - укрепление концентрации кислого газа за счет его охлаждения и конденсации основного количества водяных паров.

Охлаждение производится холодной циркуляционной водой при непосредственном контакте на тарелках. Из верхней части десорбера, охлажденный до  $45\text{-}65^\circ\text{C}$ , кислый газ, с незначительным содержанием паров воды, поступает в заводской коллектор.

Давление в системе десорбции не более  $1,2 \text{ кгс/см}^2$ .

Кислая вода собирается на полуглухой 23 тарелке и самотеком сливается в емкость В03.

Из емкости В03 кислая вода поступает на прием насоса Р03. С нагнетания насоса Р03 часть воды подается на промывочную 22 тарелку десорбера. Другая часть воды, в количестве до 250 т/час, охлаждается в воздушном холодильнике А01 и подается на 33 тарелку десорбера для охлаждения кислого газа.

Регенерированный раствор амина из кубовой части десорбера после охлаждения до температуры  $+90^{\circ}\text{C}$  в теплообменнике Е02 насыщенным амином, поступает в емкость хранения Т01.

### **3.3.1.3. Блок фильтрации аминного раствора**

Фильтрационный узел установки предназначен для очистки водного раствора амина от пенообразующих примесей методом жидкостной экстракции.

Раствор амина из емкости хранения Т01 с температурой  $90-100^{\circ}\text{C}$ , в количестве 50 м<sup>3</sup>/ч подается насосом Р01 вниз колонны К01, где используется в качестве теплоносителя и далее на охлаждение в воздушный холодильник А02, где охлаждается до температуры  $60^{\circ}\text{C}$  (в зимнее время) –  $80^{\circ}\text{C}$  (летнее время). Затем раствор амина проходит узел фильтрации от механических примесей F1(А, В1, В2) и поступает в теплообменник Е04А, который включается в работу установки только в летнее время, где раствор амина охлаждается оборотной водой до температуры  $60^{\circ}\text{C}$ . Далее, в охлажденный до необходимой температуры раствор амина впрыскивается полифениловый эфир (ПФЭ), подаваемый из емкости хранения В04 в количестве 0,3 м<sup>3</sup>/ч насосом Р04, для удаления пенообразующих примесей из раствора амина. Смесь раствора амина и ПФЭ проходит рекуперативный теплообменник Е04В, охлаждая метилэтилкетон (МЭК), и поступает в двухфазный разделитель (экстрактор) Э01, снабженный внутренними перегородками, где из-за

разности плотностей происходит разделение ПФЭ и раствора амина. Таким образом, очищенный раствор амина поступает в емкость хранения T01. На этом цикл по экстракции раствора амина заканчивается.

Затем начинается цикл реэкстракции ПФЭ. После Э01 в поток экстрагента, с растворенными в нем примесями, подается реэкстрагент – МЭК из емкости хранения B05 насосом P05, в количестве 1-2 м<sup>3</sup>/ч. Данная смесь поступает в экстрактор Э02. Пенообразующие примеси выводятся из нижней части аппарата в шламовую емкость T02 для дальнейшей утилизации. Смесь ПФЭ и МЭК из Э02 поступает в среднюю часть колонны регенерации K01. Разделение эфира и кетона происходит за счет изменения фазового состояния смеси. Колонна снабжена тарелками для более эффективного разделения смеси. В кубовой части колонны нагрев осуществляется раствором амина, подаваемым из емкости хранения с температурой 85-100°C. Таким образом, МЭК с температурой 85 °C из верхней части колонны, проходя теплообменник E04B, конденсируется и поступает в емкость хранения B05 для дальнейшего использования. Экстрагент стекает по тарелкам и выводится из кубовой части колонны с температурой 90°C, затем поступает в емкость хранения B04.

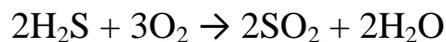


### 3.4. Области использования получаемых продуктов

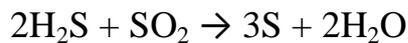
В результате проведения процесса аминовой очистки мы получаем очищенный газ и кислый газ. Очищенный горючий природный товарный газ (ОСТ 51.40-93, ГОСТ 5542-87) поступает в магистральный газопровод для промышленного и бытового потребления. Выделенный кислый газ можно использовать в двух направлениях [56]:

1. отправить на установку производства серы по методу Клауса. Процесс основан на окислении сероводорода до серы, включает в себя 2 стадии: термическую и каталитическую.

На термической стадии ведут пламенное окисление сероводорода воздухом со стехиометрическим количеством кислорода при 900-1350 °С. При этом часть сероводорода окисляется до диоксида серы.

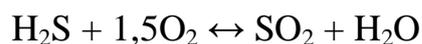


На каталитической стадии идет реакция между сероводородом и диоксидом серы в присутствии катализатора - боксита или активного триоксида алюминия при 220-250 °С.



2. отправить на производство серной кислоты контактным способом. Процесс состоит из следующих стадий:

- производства сернистого газа:



- контактное окисление  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$ :



- абсорбцию серного ангидрида с получением серной кислоты:



В свою очередь одним из наиболее важных химических продуктов, получаемых из серы, является серная кислота, на ее производство идет

более 90% серы от общего баланса. Более половины серной кислоты используют для получения минеральных удобрений. Значительное количество серы используется для вулканизации каучуков, в производстве красителей и пиротехнических изделий. Серу используют в медицине и для производства строительных и дорожных материалов.

Диоксид углерода, входящий в состав кислого газа в результате процесса Клауса превращается в серооксид углерода, который направляется на доочистку отходящих газов с целью повышения выхода серы и снижения количеств нежелательных компонентов в газе, выбрасываемом в атмосферу [56].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В данной диссертационной работе на основании анализа литературных данных и информации из Интернета по исследованию технологии очистки природных газов от сернистых соединений, углекислого газа и различных примесей составлен обстоятельный литературный обзор, в котором подробно рассмотрены современные методы очистки углеводородных газов, рассмотрены инновационные методы очистки от трудноудаляемых примесей.

Определены основные требования к поглотителям, применяемым при очистке природных газов. Они должны иметь высокую поглотительную емкость по кислым компонентам в широком интервале их парциального давления в газе, низкие давления насыщенных паров, чтобы обеспечить их минимальные потери с очищенным газом, низкую взаиморастворимость с углеводородами и др.

Также в литературном обзоре изучены физико-химические свойства алканоламинов и их водных растворов, химизм взаимодействия  $H_2S$ ,  $CO_2$  и других компонентов природного газа с алканоламинами.

2. Во второй главе был изучен механизм деструкции растворов алканоламинов и их потери. Установлено, что к основным видам потерь аминов относятся такие, как унос с газом, осмоление растворов, коррозия аппаратуры, образование термостабильных солей, пенообразование на установках очистки и образование побочных продуктов реакции аминов с сернистыми соединениями и углекислым газом.

Изучены основные реакции и образовавшиеся в результате них продукты деградации растворов алканоламинов, их побочные действия на аминную систему в целом.

3. В третьей главе рассмотрены наиболее перспективные процессы аминовой очистки, рассмотрены различные существующие технологические оформления процессов очистки.

Предложен наиболее перспективный экстракционный процесс очистки аминного раствора, при котором удаление побочных продуктов осуществляется экстракцией полифениловым эфиром марки 5Ф4Э и Н-ПФЭ.

Спроектирована установка сероочистки, сырьем для которой является высокосернистый и малосернистый газы месторождений УДП «Мубарекнефтегаз».

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Мурин В.И., Кисленко Н.Н., Сурков Ю.В. Технология переработки газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. – М.: ООО “Недра-Бизнесцентр“, 2002. – Ч.1 – 517 с.: ил.
2. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков Н.П. Переработка нефтяных и природных газов. М.: Химия, 1981. 472 с.
3. Бекиров Т.М. Промысловая и заводская обработка природных и нефтяных газов. М.: Недра, 1980. 283 с.
4. Бекиров Т.М., Шаталов А.Т. Сбор и подготовка к транспорту природных газов. М.: Недра, 1986. 261 с.
5. Чуракаев А.М. Переработка нефтяных газов. М.: Недра, 1983. 279 с.
6. Гриценко А.И., Галанин А.И., Зиновьева Л.М., Мурин В.И. Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений. М.: Недра, 1985. 270 с.
7. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. М.: Недра, 1984. №4. с. 65-88.
8. Согомоян А.А., Борисенко Е.К., Карпенко Г.М. Современное состояние и тенденции развития техники и технологии переработки газа. М.: ВНИИОЭНГ, 1977. 64 с.
9. Пехота Ф.Н., Николаев В.Ю., Туревский Е.Н. Направление интенсификации процессов подготовки нефтяного и природного газа к переработке. М.: ВНИИЭгазпром, 1971. 48 с.
10. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В. Очистка технологических газов. М.: Химия, 1977. 489 с.
11. Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. Интенсификация процессов очистки природного газа от кислых компонентов // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обз. информация – М.: ВНИИЭгазпром. – 1984. - №6. – 60 с.
12. Ильина Е.Н. Извлечение сероводорода и углекислоты из природного газа и производства элементарной серы. М: ВНИИЭгазпром, 1969. 86 с.

13. Агаев Г.А., Черномырдин В.С. Технический прогресс в области очистки природного газа от сероводорода окислительными методами. М.: ВНИИЭгазпром, 1980. 43 с.
14. Коуль, А.Л., Ризенфельд, Ф.С. Очистка газа Текст.: перевод с англ. - Изд. 2-ое перераб. и доп. М.: Недра, 1968. - 392 е.; ил.
15. Кэмпбелл Д.М. Очистка и переработка природных газов. Пер. с англ./Под ред. Гудкова С.Ф. М.: Недра, 1977. 349 с.
16. Гриценко А.И., Бекиров Т.М., Стрючков В.М., Аكوпова Г.С. Опыт эксплуатации установок очистки газа от кислых компонентов на Оренбургском и Мубарекском ГПЗ. М.: ВНИИЭгазпром, 1979. 59 с.
17. Николаев В.Ю., Ляхов В. Д. Современная технология производства газовой серы. М.: ВНИИЭгазпром, 1985. 57 с.
18. Агаев Г.А., Черномырдин В.С., Кочетков В. Г. // Газ. Пром. 1982. № 12. с. 21-23.
19. Повышение эффективности установок аминовой очистки газа. // Газовая промышленность зарубежных стран. М.: ВНИИЭгазпром, 1982. №10. с. 10-13.
20. Мановян, А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа Текст.: учебное пособие для вузов. — Изд. 2-е — М.: Химия, 2001. — 568 е.; ил.
21. Бекиров, Т.М. Первичная переработка природных газов Текст. — М.: Химия, 1987. 256 е.; ил.
22. Технология переработки природного газа и конденсата Текст.: Справочник: В 2 ч. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. - Ч. 1. - 517 е.; ил.
23. Бутвелл К.Ф., Кабик Д.Дж., Зигмунд П.У. // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1982. №3. с. 90-97.
24. Кеннард М.Л., Мейсен А. Борьба с потерями диэтанолamina // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. — 1980. - №4. — с.63-67.

25. Агаев, Г.А., Настека, В.И., Сеидов, З.Д. Окислительные процессы очистки сернистых природных газов и углеводородных конденсатов Текст. — М.: Недра, 1996. 301 е.; ил.
26. Дж. Прайс Экономичная очистка аминового раствора Текст. // Нефтегазовые технологии. 1996. - № 1—2. - С. 58-59.
27. Очистка газа от сернистых соединений с использованием различных абсорбентов Текст. / Энергосберегающие технологии при переработке газа и газового конденсата. Аналитич. альбом. — Под ред. А.И. Гриценко. - М.: ВНИИГАЗ, 1996. - С. 27-49.
28. Blauwhoff P.M.M., Versteeg G.F., Swaaij V.P.M. // Chemical Engineering Science. – 1983. V.38, N 9. – P. 1411-1436.
29. Коуль, А.Л., Ризенфельд, Ф.С. Очистка газа Текст.: перевод с англ. - Изд. 2-ое перераб. и доп. М.: Недра, 1968. - 392 е.; ил.
30. Технология переработки сернистого природного газа Текст.: Справочник / А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.И. Подлегаев и др. — Под ред. А.И. Афанасьева. -М.: Недра, 1993. 152 с.
31. Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. Интенсификация процессов очистки природного газа от кислых компонентов // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обз. информация – М.: ВНИИЭгазпром. – 1984. - №6. – 60 с.
32. Кочергина Д.Г., Горелик А.А. // Коррозия и защита. М.: ВНИИОЭНГ, 1972. №6. с. 12-14.
33. Суэтин Ю.Н., Досумова Э.Я., Прокопенко В.С. // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИЭгазпром, 1982. №3. с. 14-16.
34. Вышеславцев Ю.Ф., Назарько В.М., Латюк В.И. // Газ. Пром. 1977. №4. с. 24-26.
35. Афанасьев А.И., Малютин С.П., Кисленко Н.Н., Подлегаев Н.И. // Газ. Пром. 1984. №9. с. 30-31.

- 36.Артюшенко Г.В., Сабиров Ш.М., Мажара Л.И. // Переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИЭгазпром, 1970. №3. с. 13-17.
- 37.Немков В.В., Мусавиров С.С., Агаев Г.А. // Газ. Пром. 1977. №12. с. 13-15.
- 38.Стрючков В.М., Анисонян А.А., Бахшиян Д.Ц. // Переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИЭгазпром, 1977. №8. с. 16-20.
- 39.Агаев Г.А. Борьба с пенообразованием в процессе аминовой очистки природного газа. М.: ВНИИЭгазпром. 1979. 33 с.
- 40.Суетин Ю.И., Досумова Э.Я., Прокопенко В.С. // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИЭгазпром, 1981. №5. с. 17-21.
- 41.Жданова Н.В., Халиф А.Л. Осушка углеводородных газов. М.: Химия, 1984. 189 с.
- 42.Туревский Е.Н., Бекиров Т.М., Назарько В.М. // Подготовка и переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИЭгазпром, 1978. №2. с. 6-10.
- 43.Kutsher G.S., Smith P.A. // Oil and Gas J. 1967. V. 65. №12. p. 116-118.
- 44.Зарубежная техника. М.: ВНИИЭгазпром, 1967. №7. с. 8-14.
- 45.Стрючков В.М., Афанасьев А.И., Шкляр Р.Л. Интенсификация процессов очистки природного газа от кислых компонентов // Подготовка и переработка газа и газового конденсата: обз. информация – М.: ВНИИЭгазпром. – 1984. - №6. – 60 с.
- 46.Стюарт Э.Дж., Ланнинг Р.А. Сокращение потерь реагента на установках очистки аминами // Нефтегазовые технологии – 1995. - №2. – с.53-56.
- 47.Al-Chawas N.A., Hagewiesche D.P., Ruir-Ibanex G., Sandall O.C. // Journal Engineering. – 1989. – V.34. – p.385-391.
- 48.Кеннард М.Л., Мейсен А. Борьба с потерями диэтанолamina // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1980. - №4. – с.63-67.

- 49.Настека В.И. Научные основы и технология очистки высокосернистых природных газов и газовых конденсатов жидкими поглотителями: Дис. д-ра технических наук. – М.: 1995. – 57с.: ил.
- 50.Бухгалтер Э.Б., Зуйкова Г.А., Слуцкая Т.И. и др. Методические указания по нормированию расхода аминов в процессе сероочистки газа. М.: ВНИИЭгазпром. – 1990. - 72с.
- 51.Набутовский С.В., Афанасьев Ю.М. Подготовка и переработка газа и газового конденсата: Реф. сборник. – М.: ВНИИЭгазпром, 1980. – Вып. 9. – с. 10-15.
- 52.Патент США № 4276271, кл 423-226. Процесс для удаления сероводорода из газовых примесей/William P., Manning et.al. Заявлено 03.12.79. Оpubл. 30.06.81.
- 53.Настека В.И. Новые технологии очистки высокосернистых природных газов и газовых конденсатов. – М.: Недра, 1996. – 108 с.
- 54.Романников В.Н. и др.// Способы и аппараты очистки отходящих промышленных газов от сернистых соединений: Тез. доклад Всесоюз. научно-технич. семинара. – М.:ЦИНТИхимнефтемаш, 1986. – с. 36.
- 55.Ященко В.Л., Лысикова Т.И. Повышение эффективности подготовки и комплексной переработки газа. – Баку, 1983. – с. 114-119.
- 56.Кузьменко Н.М. и др. Транспорт, переработка и использование газа в народном хозяйстве: Экспресс информация – М.: ВНИИЭгазпром, 1995. – Вып. 7. – с. 18-24.

# **ПРИЛОЖЕНИЕ**

## ОБРАЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ В АМИНОВЫХ РАСТВОРАХ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Авторы: Мансурова М.А., доц. Каримов К.Г.

Ташкетский химико-технологический институт, гр.М15-11, [mmdiaa@mail.ru](mailto:mmdiaa@mail.ru).

В настоящее время значительное количество добываемого газа (природного и попутного нефтяного) содержит кислые компоненты – сероводород и диоксид углерода. Содержание этих веществ в газах разных месторождений изменяется в широких пределах от долей до десятков процентов. Сероводород является ядовитым веществом, его максимальное количество в газе, подаваемом в магистральные трубопроводы, регламентируются. Сероводород, также как и диоксид углерода, в присутствии воды образует кислоты, которые вызывают химическую и электрохимическую коррозию металлов. При определенных условиях сероводород является причиной сульфидного растрескивания металлов. Присутствие значительного количества диоксида углерода в газе снижает его теплоту сгорания, которая также регламентируется. Эти причины привели к разработке и промышленной реализации множества способов очистки углеводородных газов от кислых компонентов.

В Узбекистане, также как и в зарубежной практике, для очистки газа от сероводорода и диоксида углерода используется технология с применением алканоломинов. Основными достоинствами этой технологии являются: Высокая и надежная степень очистки газа независимо от парциального давления сероводорода и уголекислоты, низкая вязкость водных поглотительных растворов, низкая абсорбция углеводородов, что гарантирует высокое качество кислых газов, являющихся сырьем для производства серы.

Использование аминовых растворов в процессах очистки имеет ряд недостатков, основными из которых являются вспенивание абсорбента, а в ряде случаев уменьшение с течением времени его поглотительной способности [1]. Исследование и повышение стабильности абсорбционной емкости является актуальной задачей газоочистки. Основной причиной возникающих в процессе эксплуатации трудностей служит термохимическое разложение растворов абсорбента при взаимодействии с диоксидом углерода, содержащихся в очищаемом газе, при котором образуются продукты деструкции - азотсодержащие органические соединения. Присутствие их в аминовых растворах ухудшает эксплуатационные свойства абсорбента, т.е. увеличивает вязкость раствора, снижает абсорбционные свойства, значительно повышает пенообразование раствора. Устранение этих негативных факторов является первостепенной задачей, так как они непосредственно влияют на производительность аминной системы и качество получаемой продукции.

Исследование показали, что интенсивность разложения аминов зависит от состава газа, режима работы абсорбера и десорбера, наличия примесей и в самом растворе амина [2]. Как правило в растворах аминов идентифицированы сразу несколько продуктов разложения. Из кислых компонентов ( $H_2S$  и  $CO_2$ ) влияние диоксида углерода на разложение аминов более значительно. Одним из основных продуктов побочной реакции ДЭА с  $CO_2$  является N,N-ди(2-оксиэтил)-пиперазин (ОЭП). Производные ОЭП некоррозионноактивны и обладают поглотительной способностью в отношении кислых компонентов. При регенерации отработанного аминового раствора термическое разложение аминов без уголекислоты протекает в малой степени и усиливается с повышением температуры и степени насыщения аминов  $CO_2$ . Потери ДЭА под действием  $CO_2$  незначительны при температуре  $100^\circ C$  и давлении 1,2 МПа и достигает более 90% при температуре  $175^\circ C$  и давлении 4,1 МПа. Вероятно при взаимодействии  $CO_2$  с аминами образуются карбонаты или карбаматы, которые превращаются в оксазолидон-2, затем в оксиэтил имидазолидон-2. Скорости побочных реакций обычно низки, продукты которых при длительной циркуляции раствора накапливаются в системе.

Научной новизной в данной работе является исследование и анализ продуктов деструкции аминовых растворов, которые до сих пор не были в должной мере изучены и определены. Изучение особенностей побочных продуктов очистки газа, процессов очистки

аминовых растворов от них, а также разработка оптимальной технологии очистки растворов является актуальной научно-прикладной задачей, решение которой позволит значительно повысить технико-экономические показатели процесса очистки газа от сероводорода и диоксида углерода.

Для определения состава продуктов деструкции диэтанолamina был проведен качественный и количественный анализ кубового остатка вакуумной дистилляции рабочего раствора диэтанолamina, определены его физико-химические свойства в лабораторных условиях, что представляет большой интерес для настоящей работы.

В таблице 1 приведены основные продукты деструкции ДЭА, а также массовая концентрация ПДД.

Табл. 1

Компонент	Химическая формула	Мол. масса	Конц., % масс.
ДЭА, связанный в виде ПДД, всего, в т.ч.:		-	100,0
диэтанолпиперазин (ДЭП)		174	33,3
N(гидроксиэтил)оксазолидон (ГЭОД)		103	18,9
N'бис(гидроксиэтил)-имидазолидон (БГЭИ)		146	6,7
трис(гидроксиэтил)-этилендиамин (ТГЭЭД)		192	6,3
N гидроксиэтилпиперазин (ГЭП)		130	7,8
прочие			27,0

Сегодня в мире существует несколько технологий, направленных на решение вышеуказанных проблем [3]:

- вакуумная дистилляция;
- система фильтров;
- электродиализ;
- применение ингибиторов;
- применение ионообменных смол.

Из вышеперечисленных методов наиболее перспективным на наш взгляд является применение ионообменных смол. В настоящей работе предлагается применение ионообменных смол для очистки от продуктов деградации аминового раствора.

Использованная литература.

1. Технология переработки сернистого природного газа Текст.: Справочник/А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.И. Подлегаев и др. — Под ред. А.И. Афанасьева. -М.: Недра, 1993. 152 с.
2. Дж. Прайс Экономичная очистка аминового раствора Текст. // Нефтегазовые технологии. 2006. - № 1—2. - С. 58-59.

## ОБРАЗОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКИХ СОЛЕЙ В АМИНОВЫХ РАСТВОРАХ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ

Авторы: Мансурова М.А., доц. Каримов К.Г.

Ташкентский химико-технологический институт, гр. М15-11, [mmdiaa@mail.ru](mailto:mmdiaa@mail.ru).

Очистка газов аминными растворами от кислых компонентов ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ ) является типичным процессом хемосорбции, широко распространенным в настоящее время в нефтегазовой промышленности по причине того, что аминные растворы обладают хорошей поглотительной способностью. Сегодня узбекским нефтегазовым предприятиям, использующим этот метод очистки, необходимы новые эффективные способы решения проблем, связанных с эксплуатацией аминных установок, таких, как потери амина при уносе, коррозионный износ оборудования, вспенивание рабочих растворов, загрязнение продуктами деградации и т.д. Устранение этих негативных факторов является первостепенной задачей, так как они непосредственно влияют на производительность аминной системы и качество продукции.

В ходе очистки газов протекают реакции с образованием побочных соединений (формамидов, аминокислот, оксазолидонов, мочевины, диаминов), в аминный раствор попадают примеси, например тяжелые углеводороды и сульфид железа, которые оказывают негативное влияние на ведение процесса, например, повышают вспениваемость растворов, увеличивают скорость коррозии.

Газы, подвергаемые очистке растворами этаноламинов, могут содержать большое количество различных примесей, необратимо реагирующих с аминами: сернистых соединений, карбоновых кислот и др. Со всеми этими соединениями амины образуют термостойкие соли (ТСС) – любые ионные соединения, которые не могут быть выведены из аминного раствора нагреванием (например, в регенераторе или десорбционном устройстве). Данные соли не ограничиваются только соединениями, возникающими в результате реакций с загрязняющими примесями, накапливающимися в контакторе. Это также соли, возникающие при введении «нейтрализаторов» и других специальных добавок, а также солей, проникающих в амин в результате утечки охлаждающей воды и т.п.

Научной новизной в данной работе является исследование и анализ кубового остатка абсорбера кислого газа узла подготовки газового сырья ШГХК – насыщенного раствора ДЭА на предмет присутствия в нем термостойких солей.

Когда катионом соли является протонированный (связанный) амин, соли носят название термостойких аминных солей (ТСАС). Обычно соли, в которых катионную часть составляет не протонированный амин, а натрий или калий, не принимаются во внимание, что ведет к неправильной оценке состава раствора. Исследования химических лабораторий показали, что независимо от природы катиона любой вид термостойких солей оказывают одинаковое влияние, повышая уровень коррозии. Считается, что между негативно заряженными анионами и ионом сульфида происходит своего рода борьба за ионное железо в пассивационном слое, при этом анионы формируют стабильные комплексы соединений.

Термостойкие соли обычно получают название по аниону ионной пары, например, ацетаты, сульфаты, тиоцианаты, бутираты, оксалаты, хлориды, фосфаты и т.п. Данные соли носят название термостойких, потому что не выводятся из раствора и не покидают «связанный» амин после прохождения раствором регенератора. Каждый моль ТСС блокирует моль амина, препятствуя очистке от кислых газов. Все это уменьшает эффективность работы системы и может привести к усложнению условий аминной циркуляции, большему использованию пара в ребойлере аминной десорбции, низкому выведению серы из питательного или рабочего раствора газа, пониженной производительности.

Известны следующие способы накопления термостойких солей в алканоламинных системах:

1. реакция цианистого водорода и/или нитрила (продукты – формат, ацетат, тиоцианид);
2. окисление  $\text{H}_2\text{S}$  (сульфат, тиосульфат);

3. абсорбция или добавление крепкого кислого аниона (хлорид, сульфат, фосфат);
4. окисление и распад этанола амина (формат, оксалат, ацетат);
5. гидролиз CO, катализированного металлами (формат).

Очень маленькая концентрация первичных реагентов в обработке газа приводит к постепенному образованию термостойких солей.

Известно, что анионы многих термостойких солей входят в соединения с железом. Эти соединения получаются в результате реакций:



Анионы, как тиоцианид, формат и ацетат, анионы обычных аминных термостойких солей формируют соединения с железом. Эти соединения потом вызывают растворение сульфида железа, что приводит к большему образованию ионов железа.

Термостойкие соли и продукты распада способствуют тому, что карбонат и сульфид железа становятся примерно в 30 раз более растворимы в ненасыщенной среде аминной системы. Когда амин попадает обратно в контактор и «собирает» CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S, карбонат железа и сульфид железа осаждаются, оставляя ТСС и продукты распада свободными. Эти свободные соединения попадают обратно в ненасыщенный раствор, в котором они «вытягивают» железо. Этот процесс может повторяться снова и снова, вызывая сильную коррозию в ненасыщенном растворе, что приводит к нестабильной работе всей системы.

Для определения состава ТСС был проведен качественный и количественный анализ кубового остатка абсорбера кислого газа – насыщенного аминного раствора в лабораторных условиях.

В таблице 1 приведены основные определенные анионы ТСС, их общее количество, которое в пересчете на аминовый 31,81%-ный раствор составляет 0,13%.

Табл. 1

Анионы ТСС		с молекул, г/кмоль	содержание ТСС, ppm
ат	COO] <sup>-</sup>	59,04	44
иат	OO] <sup>-</sup>	45,02	63
фат	<sup>2-</sup>	48,03	104
сульфат	] <sup>2-</sup>	56,07	160
ид		35,45	63
лат	] <sup>2-</sup>	44,01	10
рат	COO] <sup>-</sup>	87,11	10
ионат	COO] <sup>-</sup>	73,07	10
ианат	] <sup>-</sup>	58,08	12
олят	CH <sub>2</sub> OO] <sup>-</sup>	75,05	29
ат	] <sup>2-</sup>	62,00	10
Всего:		Ср.=50	532

Также в результате исследования насыщенного раствора амина были определены содержания следующих растворенных примесей: термостойкие аминные соли – 0,05%; сильные катионы – 184 ppm; осажденные частицы – 4 мг/л; аминокислоты – 0,163% (высокое содержание); H<sub>2</sub>S – 72 ppm; CO<sub>2</sub> – 1599 ppm. Также в растворе присутствуют необразующие ТСС анионы – 26 ppm.

Удаление и контроль за ТСС обеспечит необходимую их концентрацию для эффективной работы производства, а также понизит уровень коррозии. Наиболее перспективным и рациональным методом удаления ТСС из аминных систем является метод очистки аминовых растворов ионообменными смолами.

Использованная литература.

1. Технология переработки сернистого природного газа Текст.: Справочник/А.И. Афанасьев, В.М. Стрючков, Н.И. Подлегаев и др. — Под ред. А.И. Афанасьева. -М.: Недра, 1993. 152 с.
2. Мурин В.И., Кисленко Н.Н., Сурков Ю.В. Технология переработки газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. – М.: ООО “Недра-Бизнесцентр“, 2002. – Ч.1 – 517 с.: ил.