



УДК 66.074.5.081.3

ia.lavrentyev@himtek.ru

Применение метилдиэтанолamina на установках очистки газов

И.А. Лаврентьев, главный научный сотрудник ЗАО «Химтэк Инжиниринг», руководитель группы «Газоочистка», кандидат технических наук

Аннотация. Группа компаний «Синтез ОКА» объединяет научные исследования, производство, продажи. Это позволяет осуществлять комплексный подход при решении проблем газоочистки. Мы накопили большой опыт в области абсорбционной очистки газов от кислых примесей в различных отраслях промышленности. Сегодня бурно развивается сжижение природного газа. Для этих целей у компании есть опыт по удалению CO₂ из природного газа с помощью МДЭА. Применение МДЭА позволяет решить проблемы очистки попутного нефтяного газа на средних и крупных установках.

Ключевые слова: метилдиэтанолamin, абсорбционная очистка газов, технический сервис, импортозамещение, сжижение газа, попутный нефтяной газ.

The use of methyldiethanolamine for gas treatment units

I.A. Lavrentev, chief researcher JSC «Himtek Engineering», gas treatment director, PhD

Аннотация. The group of companies «Sintez OKA» integrates science, production, sales, implementation. The management company, JSC «Himtek Engineering», provides a comprehensive approach in solving problems of gas treating. We have accumulated extensive experience in the field of absorption treating of gases from acidic impurities in various industries. Today, the natural gas liquefaction is booming. We have experience of CO₂ removal from natural gas for these purposes, using MDEA. The application of MDEA allows to solve problems of treating of associated oil gas at medium and large units.

Keywords: methyldiethanolamine, absorption treating of gases, technical services, import substitution, liquefied gas, associated oil gas.

Группа компаний «Синтез ОКА» сегодня

Прежде всего, это ЗАО «Химсорбент» и ООО «Синтез ОКА» — производственные компании, и ЗАО «Химтэк Инжиниринг» — управляющая компания и разработчик технологий, реализованных в городе Дзержинске Нижегородской области. Синтез ОКА — единственная в РФ специализированная группа предприятий, развивающая аминную очистку и объединяющая научные исследования, производство, продажи и внедрение. ООО «Торговый дом Синтез ОКА» осу-

ществляет продажи продукции по всей России и за рубеж (см. рис. 1).

Общая мощность производств — более 100 тыс. т различных аминов в год. Кроме того, в группу компаний «Синтез ОКА» входит еще несколько производственных компаний: «Синтез ОКА-Интенсив» — интенсификаторы помола цемента; «Синтез ОКА-Спецреагенты» — нефтепромысловая химия; «Синтез ОКА-Поликарбонилаты» — компоненты для бетонов. Также имеется энергоблок, состоящий из тепловой электростанции мощностью 75 МВт и сетевой компании.

Основные отрасли потребления этаноламинов и алкилэтаноламинов

К основным отраслям относятся (см. рис. 2):

— газовая промышленность (переработка природного газа и попутного нефтяного газа, сжижение природного газа);

— нефтеперерабатывающая промышленность;

— азотная промышленность и установки получения углекислоты.

Импортозамещение на предприятии началось при участии ЗАО «Хим-

<p>Технологии и инвестиционная деятельность</p> 	<p>ЗАО «Химтэк инжиниринг» Управляющая компания г. Санкт-Петербург</p>	<p>Российский лидер в области разработки технологий и организации производств аминов</p>
<p>Основной производственный комплекс</p> 	<p>ООО «Синтез ОКА» г. Дзержинск Нижегородской области</p> <p>ЗАО «Химсорбент»</p>	<p>Продукция</p> <p>Этаноламины 40 000 тонн в год</p> <p>Оксиэтилированные продукты 4 000 тонн в год</p> <p>Алкилэтанол амины «Даунстрим» 16 000 тонн в год</p> <p>30 000 тонн в год</p>
<p>Торговая деятельность</p> 	<p>ООО «ТД Синтез ОКА» г. Дзержинск Нижегородской области</p>	<p>Основной поставщик аминов на территории РФ</p>

Рис. 1. Группа компаний «Синтез ОКА»

Абсорбенты	Природный газ		Технологические газы		
	Переработка газа	Переработка полупного нефтяного газа	Сжижение природного газа	Нефтепереработка	Получение аммиака, углекислоты
МДЭА	■	■		■	
МДЭА модифицированный специальный	А	■		■	
	Б	■			
	В	■	■		■
	Г	■	■	■	■
Д	■				
МЭА		■		■	■
ДЭА	■	■			

Рис. 2. Основные отрасли потребления этаноламинов и алкилэтанол аминов

тэк Инжиниринг» в начале 1990-х годов. В 1994 году было построено уникальное производство метилдиэтанол амина (МДЭА), единственное в РФ и ближайшем зарубежье.

МДЭА применяется в газоочистке как селективный амин. Различные смесевые композиции на основе МДЭА («МДЭА модифицированный специальный» (МДЭАмс) различных марок), позволяют решать другие задачи, а именно: МДЭА с физиче-

ским растворителем для удаления серосоединений, кроме сероводорода, МДЭАмс — неселективного действия, новый амин на основе метилдиэтанол амина МДЭАмс марки Г — с повышенной селективностью по сероводороду. Группа компаний «Синтез ОКА» выпускает и традиционные амины для очистки различных газов от сероводорода и углекислоты — моноэтанол амин и диэтанол амин.

Комплексный подход при решении проблем в процессах газоочистки (рис. 3)

Анализ проблем на установке газоочистки

Как правило, на установках, проработавших некоторое время, накапливаются определенные проблемы. Они связаны с неудовлетворительной работой оборудования, с недостаточной экономической эффективностью и т.д. На основании заполненного опросного листа мы анализируем состояние установки, выезжаем к заказчику, в случае необходимости — проводим предварительные расчеты. По результатам этих работ мы разрабатываем предварительные рекомендации, позволяющие прогнозировать стратегию дальнейших действий по улучшению ситуации.

Поверочные расчеты

Мы проводим подробные расчеты установки с определением основ-



Консультации при пуске установки на новом сорбенте и замене отработанного

В случае выявления необходимости замены абсорбента на новый мы консультируем заказчика по всем аспектам этого процесса. Новый абсорбент, как правило, имеет свойства, отличные от старого. В процессе слива из установки старого, отработанного абсорбента и загрузки нового имеется много тонкостей, незнание которых может привести даже к остановке только что запущенной установки и долгому простоя, связанному с ремонтом оборудования. Наша работа позволяет избежать этих неприятностей.

ТЭО

Основной целью любого проекта по созданию новой установки или модернизации существующей является повышение экономической эффективности. Реализуя наши проекты и работы, мы выполняем технико-экономическое обоснование. ТЭО является частью комплекса работ по модернизации установок и может оказывать определяющее влияние на техническую составляющую проектов.

Базовый инжиниринг

В своей деятельности мы руководствуемся тем, что для достижения высокой эксплуатационной готовности и благоприятного уровня эксплуатационных затрат необходим правильный выбор конструкции установки очистки. Чем четче согласованы между собой параметры технологического процесса, чем точнее конструкция приспособлена к предшествующему агрегату на технологическом маршруте, тем меньше перебоев в работе всего производства, частью которого, как правило, являются установки аминной очистки.

Документация

Мы предоставляем всю необходимую нормативную документацию на

Рис. 3. Комплексный подход при решении проблем в процессах газоочистки

ных режимных параметров и условий ведения процесса очистки газа от примесей. Мы подбираем наиболее оптимальный, с различных точек зрения, абсорбент.

Важной составляющей нашей работы являются поверочные расчеты имеющегося у заказчика оборудования. В отдельных случаях, при замене имеющегося абсорбента на более современный, может потребоваться замена некоторого оборудования, например, насосов.

В нашем распоряжении имеется программный расчетный комплекс HYSYS 8.4, оснащенный специализированным пакетом для моделирования процессов аминной очистки газов.

Технический сервис

Мы находимся в постоянном контакте с нашими покупателями и заказчиками. Наши партнеры не остаются один на один со своими проблемами, если мы сконструировали для них установку очистки или поставили абсорбент. Мы консультируем

наших заказчиков на всех этапах внедрения нашей продукции: от первичных расчетов до постоянной эксплуатации оборудования. Мы анализируем составы растворов на установках заказчика и по результатам консультируем заказчика на нашем абсорбенте, а также по аналитическому сопровождению производства с использованием наших абсорбентов.

Раствор

Группа компаний «Синтез ОКА» производит широкий спектр абсорбентов для аминной очистки: индивидуальные амины, смесевые абсорбенты, физические абсорбенты. Наши абсорбенты применяются в газовой, нефтеперерабатывающей, химической промышленности и во многих других отраслях. Для каждого случая, для каждой установки мы подбираем свой, наиболее подходящий по всем параметрам состав абсорбента.

наши продукты и вещества, использованные нами при проектировании. Мы предоставляем технические условия, паспорта безопасности, все необходимые сертификаты и разрешения на наши абсорбенты. Мы обеспечиваем наших заказчиков всеми необходимыми аналитическими методиками для нормального ведения технологического процесса.

Замена абсорбента на работающих установках газоочистки

За почти два десятилетия технического сопровождения переводов различных установок с МЭА (моноэтанолламин) на МДЭА накопился определенный багаж знаний в этой области (рис. 4). Остановимся вкратце на проблемах, возникающих при такого рода переходах с одного амина на другой.

Первое. Необходимо определить, а подходит ли МДЭА в данной ситуации для замены. У нас был конкретный случай с предприятием «Баглейкокс» в городе Днепродзержинске несколько лет назад. Для очистки коксового газа на производстве

применялся МЭА. Имелась установка непрерывной регенерации МЭА путем перегонки. Применение МДЭА в этом случае было нецелесообразно, так как он безвозвратно реагирует с примесями в газе, например с синильной кислотой, и не может перегоняться на имеющейся установке без вакуума. При этом цена значительно выше, чем у МЭА.

Второе. Важнейшее практическое свойство растворов МДЭА — повышенная моющая способность. Необходима очень тщательная подготовка оборудования. Иначе возможна аварийная остановка при забивке оборудования продуктами осмоления.

Третье. Необходима тщательная фильтрация растворов МДЭА на системе из трех последовательных фильтров — основной угольный фильтр, заполненный специально подобранным активированным углем. Это продлит срок эксплуатации амина, снизит коррозионное воздействие, снизит вспениваемость растворов и т.д.

Четвертое. Термостабильные соли. На них стали обращать внима-

ние в нашей стране в последнее время. Наш опыт говорит, что для эффективной работы абсорбента некоторое незначительное количество солей даже полезно, но в растворе МДЭА общее содержание ТСС не должно превышать 1% масс. При превышении этого количества необходимо выяснить их источник и определить состав. Для некоторых анионов, например хлор ион и формиаты, сульфаты, сульфиды, максимальное содержание составляет 0,05% масс (500 ppm).

В качестве способа очистки можно рекомендовать использование ионообменных смол и тщательную фильтрацию.

Пятое. Один из серьезных недостатков МДЭА — его взаимодействие с кислородом. Необходимо предотвратить попадание кислорода в систему. В качестве крайней меры можно применить поглотители кислорода.

Шестое. Неэффективны системы с использованием одного или нескольких десорберов, работающих параллельно, на целую систему абсорберов. Если есть возможность, предпочтительнее разделить системы очистки для увеличения эффективности работы.

И, наконец, о *постепенном переходе*. В последнее время появилась тенденция — осуществлять постепенный переход с одного амина (например, МЭА) на МДЭА. Наше мнение — переход необходимо проводить в период ППР путем полного слива раствора МЭА.

Почему не рекомендуем постепенный переход?

1) Продукты деградации первичных аминов катализируют деградацию уже самого МДЭА, что сводит на нет одно из главных преимуществ МДЭА — его долговечность в эксплуатации и низкую коррозионную активность.

2) Водный раствор МДЭА значительно более, чем растворы первичных аминов, обладает моющими свойствами, как было указано выше. Результат — аварийная остановка по причине забивки продуктами де-

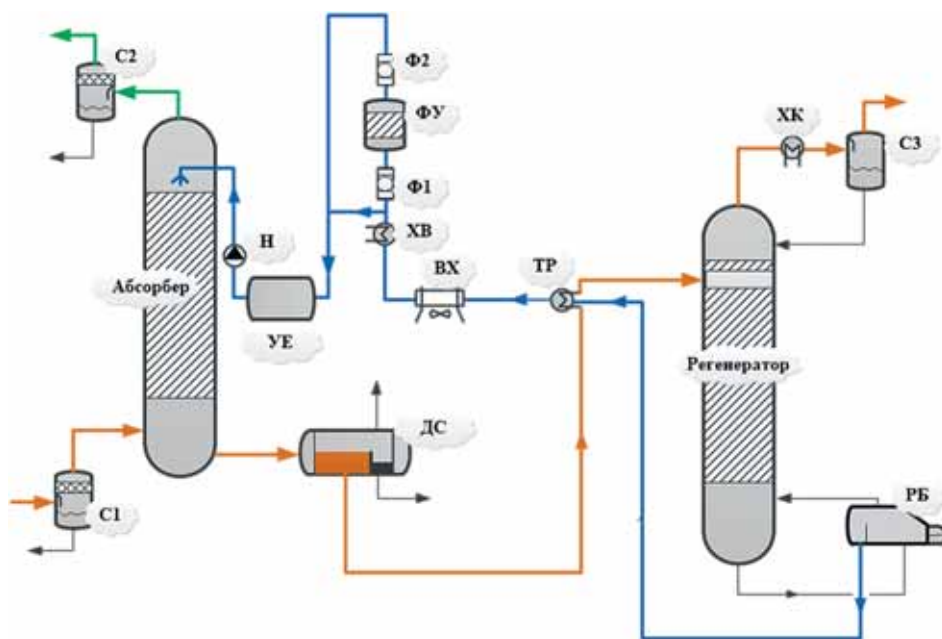


Рис. 4. Типовая схема установки газоочистки: С1 — входной сепаратор газа; С2 — сепаратор очищенного газа; С3 — сепаратор кислого газа; ДС — дроссельный сепаратор; РБ — ребойлер; ТР — теплообменник-рекуператор; ХК — холодильники-конденсаторы; ВХ — воздушный холодильник; ХВ — холодильник водяной; Ф1, Ф2 — фильтры картриджные; ФУ — фильтр угольный; УЕ — уравнивательная емкость; Н — насос регенерированного амина.

градации массо- и теплообменного оборудования.

3) Повышенное пенообразование водного раствора смеси МЭА и МДЭА.

4) Невозможность работы установок с прежней производительностью.

5) Необходим тщательный мониторинг поведения раствора абсорбента.

Современные решения для сжижения природного газа

В настоящее время одним из наиболее бурно развивающихся направлений, где применяется МДЭА, является очистка природного газа от CO_2 для целей сжижения. Мы стали обладателями уникального опыта по применению МДЭАмс для этих целей на объектах различной мощности: от локальных малотоннажных установок до средне- и крупнотоннажных.

Исторически первым успешным опытом применения нового МДЭАмс стала поставка абсорбента на проект «Сахалин-1». Технология активированного МДЭА на этапе проекта разработана фирмой Shell.

Сегодня мы принимаем участие в трех проектах по созданию блоков очистки природного газа от углекислоты в составе установок сжижения различного масштаба:

1. В 2016 году ЗАО «Криогаз» (Группа компаний АО «Газпромбанк») запущена в эксплуатацию установка сжижения природного газа (КСПГ с АГНКС, Псков, на фото). В составе установки находится блок очистки природного газа от углекислоты, который построен по нашей технологии и по нашим исходным данным. Мощность установки — 14 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$.

2. Среднетоннажная установка создаётся сейчас ЗАО «Криогаз» в городе Высоцке Ленинградской области. Мы являемся поставщиками МДЭАмс, осуществляем техническое сопровождение при проектировании установки. Мощность установки — 120 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$. В настоящее время идёт подготовка к закупке оборудования.

3. Третий проект, с которым мы практически соприкоснулись, можно уже отнести к крупнотоннажным объектам. Проект реализует ПАО «Газпром» — это создание установки очистки природного газа от CO_2 в районе СПГ Портовая. Мощность установки составляет более 310 тыс. $\text{м}^3/\text{ч}$.

На всех установках в разном масштабе решается одна техническая задача.

Природный газ, поступающий на очистку, соответствует СТО ГАЗПРОМ 089-2010, где молярная доля диоксида углерода составляет не более 2,5%. МДЭАмс позволяет гарантированно снизить содержание углекислоты до значения не более 50 ppm и при этом дать значительную экономию энергоресурсов: экономия пара по сравнению с ДЭА может достигать 10–30% и более (в зависимости условий работы установки,

прежде всего давления очищаемого газа).

Применение МДЭАмс позволяет получить абсорбент с высокими эксплуатационными свойствами: длительным сроком использования, малой деградацией, низкой коррозионной активностью.

Современные решения для очистки попутного нефтяного газа (ПНГ)

В связи с запрещением сжигания попутного нефтяного газа стало актуально еще одно направление: очистка ПНГ.

Применение МДЭА позволяет решить проблемы очистки попутного нефтяного газа на средних и крупных установках.

Основная проблема при подборе абсорбента — разнообразие состава попутного газа, как по наличию кис-

лых примесей, так и по их количеству. В газе обычно присутствует и много других соединений, которые требуется из него убрать, например, различные меркаптаны и другие серо-соединения, такие, как сероокись углерода и пр.

Достижению положительного результата способствует селективность МДЭА по сероводороду, а также возможность, используя смешанные абсорбенты на его основе, подстраивать абсорбционные свойства растворов под конкретный состав очищаемого газа.

Примером успешного применения наших абсорбентов для очистки ПНГ служит внедрение МДЭА на Зайкинском ГПП ПАО «Оренбургнефть» в городе Бузулук. В хо-



Блок очистки установки сжижения природного газа в Пскове

де работ была решена проблема импортозамещения. Импортный диэтиламин был заменен на отечественный МДЭА. Была определена причина ускоренной деградации раствора абсорбента и предложен серопоглотитель производства ГК

«Синтез ОКА», решивший эту проблему без реконструкции установок. Как выяснилось, основной причиной быстрой деградации растворов служил серопоглотитель на основе формалина, который при превышении определенного объема дозирова-

ки стал источником муравьиной кислоты, что и привело к тому, что абсорбент вместо положенных ему сроков работал 2–3 недели до полной потери поглотительной способности.

Список литературы

1. ТУ 2423-001-11159873-2008 с изм. № 1, 2, 3. Метилдиэтанолламин модифицированный специальный. — Взамен ТУ 2423-001-11159873-2002; введен с 1 августа 2008 года. — СПб.: ЗАО «Химтэк Инжиниринг», 2008.
2. ТУ 2423-005-11159873-2010 с изм. 1 Метилдиэтанолламин. — Взамен ТУ 2423-005-11159873-2000; введен с 1 января 2011 года. — СПб.: ЗАО «Химтэк Инжиниринг», 2010.
3. *Таркин А.А., Лаврентьев И.А., Александров В.М.* Успешное решение проблемы импортозамещения на примере установки аминной очистки от сероводорода попутного нефтяного газа в ПАО «Оренбургнефть» // Газовая промышленность. 2016. № 2 (734). — С. 16–21.
4. СТО Газпром 089-2010. Газ горючий природный, поставляемый и транспортируемый по магистральным газопроводам. Технические условия. — М.: ОАО «Газпром», 2010. — С. 15.
5. Способ получения метилдиэтанолламина: пат. 2380354 Российская Федерация: МПК C07C 215/08, C07C 213/04/ Михайлова Т.А., Никущенко Н.Т., Нагродский М.И., Потехин В.В., Луговской С.А.; заявитель и обладатель ЗАО «Химтэк Инжиниринг». — 2008118122/04; заявл. 06.05.2008; опубл. 21.01.2010 Бюл. № 3.

Bibliography

1. Technical specifications (TC)2423-001-11159873-2008 Rev. № 1, 2, 3. The methyl diethanolamine modified special. — Instead of TC 2423-001-11159873-2002; intr. from 01.08.2008. — SPb.: CJSC «Himtek Engineering», 2008.
2. Technical specifications 2. THAT 2423-005-11159873-2010 Rev. 1 Methyl diethanolamine. — Instead of THAT 2423-005-11159873-2000; intr. from 01.01.2011. — SPb.: CJSC «Himtek Engineering», 2010.
3. *Tarkin A.A., Lavrentev I.A., Aleksandrov V.M.* Successful solution of the problem of import substitution on the example of installation of the amine treatment of hydrogen sulfide in associated petroleum gas of OJSC «Orenburgneft» // Gas industry. 2016. № 2 (734). — P. 16–21.
4. STO Gazprom 089-2010. Gas flammable natural, supplied and transported by main gas pipelines. Specifications. — M.: JSC «Gazprom», 2010. — P. 15.
5. Methyl diethanolamine synthesis method: Pat. 2380354 Russian Federation: MPK C07C 215/08, C07C 213/04/ Mikhajlova T.A., Nikuschenko N.T., Nagrodskiy M.I., Potekhin V.V., Lugovskoy S.A.; applicant and owner of CJSC «Himtek Engineering». — 2008118122/04; Appl. 06.05.2008; published. 21.01.2010 bull. № 3.