

Заседание секции

«Комплексная переработка газа и газового конденсата»

Научно-технического совета ПАО «Газпром»

1-3 ноября 2017 г., г. Сургут, ООО «Газпром переработка», Сургутский ЗСК

Рассмотрение вопроса:

Новые технологии в области переработки углеводородного сырья

ПРОИЗВОДСТВО ОТЕЧЕСТВЕННЫХ АБСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АМИНОВ. ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ГАЗООЧИСТКИ, РАЗРАБОТКА И ОСВОЕНИЕ НОВЫХ РЕЦЕПТУР

*Лаврентьев И.А., главный научный сотрудник, к.т.н.,
АО «Химтэк Инжиниринг»*

Группа компаний «Синтез ОКА» включает в себя производственный комплекс с собственной теплоэлектростанцией, расположенный в городе Дзержинск Нижегородской области, научно-исследовательский центр и центр развития инвестиционных проектов в Санкт-Петербурге.

Производство и продажа аминов – ключевое направление бизнеса Группы компаний «Синтез ОКА». Лидирующая позиция на рынке аминов (доля рынка в России и СНГ до 60%) достигнута за счет многолетнего опыта работы предприятий Группы, а также разработки и внедрения инновационных для России технологий химического производства.

Общая мощность производств – более 50 тысяч тонн различных аминов в год. Выручка в 2017 году планируется на уровне 5 млрд. рублей.

ГК «Синтез Ока» является третьим не ЕС производителем по объему импорта этаноламинов в Европу.

В 1994 году построено уникальное производство МДЭА – единственное в РФ и ближайшем зарубежье. Производство построено последним в мире, что позволило аккумулировать опыт предшественников – установок синтеза МДЭА, разработанных ведущими мировыми химическими компаниями. В 2009 году производство полностью модернизировано.

Основные отрасли потребления этаноламинов и алкилэтанолламинов:

- газовая промышленность (переработка природного газа и попутного нефтяного газа, сжижение природного газа;
- нефтеперерабатывающая промышленность;
- азотная промышленность и установки получения углекислоты.

✓ **Индивидуальный МДЭА** применяется как селективный амин. Различные смесевые композиции на основе МДЭА – МДЭА модифицированный специальный различных марок, позволяют решать другие задачи, а именно:

- ✓ **МДЭАмс марка А**, с физическим растворителем, для удаления соединений серы, таких как меркаптаны, наряду с сероводородом,
- ✓ **МДЭАмс марка Б**, с физическим растворителем и активатором – не селективного действия, для дополнительного удаления соединений серы.
- ✓ **МДЭАмс марка Г** с активатором – для удаления сероводорода и углекислоты
- ✓ **МДЭАмс марка В** с повышенным содержанием активатора – для подпитки рабочего раствора марки Г, для коррекции концентрации активатора.

Новые амины.

- ✓ **МДЭАмс марка Д** – с повышенной селективностью по сероводороду, содержит специальный активатор.
- ✓ **МДЭАмс марки Е** – с повышенной термостабильностью, для замены ДЭА в процессах очистки природного газа.
- ✓ Группа компаний Синтез Ока выпускает и традиционные амины для очистки различных газов от сероводорода и углекислоты – моноэтаноламин (**МЭА**) и диэтаноламин (**ДЭА**).

Амины		Природный газ			Технологические газы	
		Сжижение природного газа	Переработка попутного нефтяного газа	Переработка газа	Нефте-переработка	Получение аммиака, углекислоты
МДЭА			✓	✓	✓	
МДЭА модифицированный специальный	марка А		✓	✓	✓	
	марка Б			✓		
	марка В	✓		✓		✓
	марка Г	✓		✓		✓
	марка Д			✓		
	марка Е			✓		
МЭА			✓		✓	✓
ДЭА			✓	✓		

ПАО «ГАЗПРОМ», как заказчик, всегда отдавал приоритет самым передовым технологиям и продуктам. В связи с известными событиями, часть из них стала трудно доступной. Для поставок самой современной химической продукции ГК «Синтез Ока» ведет активную работу с зарубежными партнерами по локализации производства ряда продуктов в России.

В 2013 году по лицензии компании BASF был выпущен высокоселективный абсорбент **МДЭАмс марка Д**. В течении 2014, 2015 годов были проведены опытно-промышленные испытания абсорбента на установке ЗУ370 третьей очереди Оренбургского ГПЗ. МДЭАмс марки Д показал себя с положительной стороны при очистке газа Карачаганакского месторождения: увеличился объем перерабатываемого газа; увеличилась селективность по сероводороду.

В 2017 году заключен лицензионный договор с компанией PROSERNAT, на основании которого будет выпускаться еще один новый абсорбент на основе МДЭА - **МДЭАмс марка Е**. Этот абсорбент будет испытываться на одной из установок Астраханского ГПЗ, как замена ДЭА, обладающего рядом отрицательных свойств – в первую очередь недостаточной термостабильностью и высокой степенью деградации.

С копродукции с компанией Clariant производится ряд присадок - депрессорные, депрессорно-диспергирующие, противоизносные которые используются на предприятиях ПАО «ГАЗПРОМ».

Ключевые направления нашей деятельности:

- Создание новых установок аминной очистки;
- Перевод действующих установок на новые абсорбенты;
- Постоянное взаимодействие с текущими потребителями абсорбентов.

Мы осуществляем комплексный подход к решению проблем и задач заказчика применительно к процессам очистки газов от кислых примесей.

Анализ проблем на установке газоочистки.

Как правило, на установках, проработавшие 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 основных 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 с 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 по оптимальному ведению процесса на нашем абсорбенте. Мы консультируем Заказчиков 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.

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, загрузки нового имеется много тонкостей, незнание которых может привести даже к остановке только что запущенной установки и долгому простоею, 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. Реализовывая наши проекты и работы, мы выполняем технико-экономи-

ческое обоснование. ТЭО является составляющей комплекса работ по модернизации установок и может оказывать определяющее влияние на техническую составляющую проектов.

Базовый инжиниринг

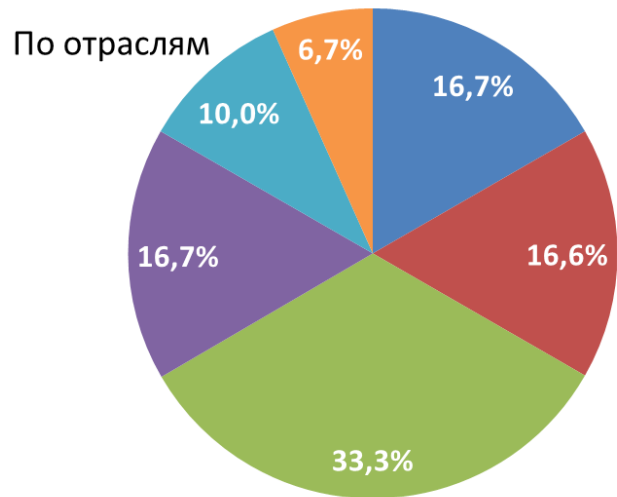
В своей деятельности мы руководствуемся тем, что для достижения высокой эксплуатационной готовности и благоприятного уровня эксплуатационных затрат необходим правильный выбор конструкции установки очистки. Чем четче согласованы между собой параметры технологического процесса, чем точнее конструкция приспособлена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

Документация

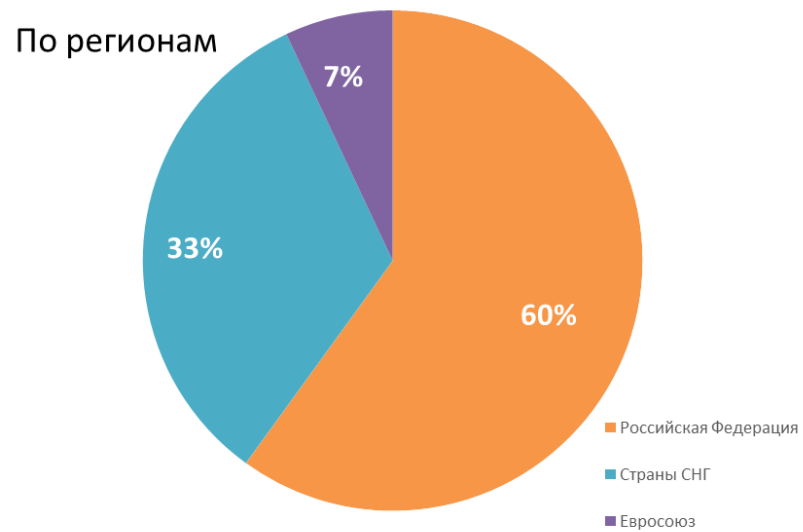
Мы предоставляем всю необходимую нормативную документацию на наши продукты и вещества, использованные нами при проектировании. Мы предоставляем технические условия, паспорта безопасности, все необходимые сертификаты и разрешения на наши абсорбенты. Мы обеспечиваем наших заказчиков всеми необходимыми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

Продукция Группы компаний «Синтез ОКА» успешно применяется для целей газоочистки предприятиях различных отраслей. Удельный вес этих отраслей в портфеле сервисных контрактов показан на левой диаграмме. Как видно, основные потребители наших услуг это нефтепереработка (более 33%) и переработка природного газа (суммарно с ПНГ – тоже более трети).

Мы осуществляем техническую поддержку наших клиентов не только в России, но и за рубежом. Основные сервисные контракты заключаются, как видно их правой диаграммы, с предприятиями России и СНГ.



- скижение природного газа
- нефтепереработка
- получение аммиака
- переработка попутного нефтяного газа
- переработка газа
- металлургия и углекислота



- Российская Федерация
- Страны СНГ
- Евросоюз

Для улучшения предлагаемого нами сервиса для процессов абсорбционной очистки газов и для предотвращения случаев неграмотного использования нашей продукции, нами проведена работа по подбору отечественных партнеров по поставке компонентов системы очистки. Подобные продукты оказывают существенное влияние на стабильность и продолжительность работы наших аминов.

В первую очередь это пеногасители. Совместно с ООО «ПФ «Техносилоксаны» нами подобраны пеногасители, которые по своим эксплуатационным характеристикам превосходят отечественную продукцию и успешно конкурируют с зарубежными образцами. Кроме того, наши партнеры осуществляют постоянную техническую поддержку потребителей.

Не менее важным продуктом, влияющим на работу установки абсорбционной очистки, является активированный уголь. Нами испытаны несколько образцов продукции ЗАО «Экспериментальный химический завод» (Великий Новгород) и мы рекомендуем активированные угли серии «Лидеркарбон», как альтернативу зарубежной продукции.

За почти два десятилетия технического сопровождения продаж МДЭА накопился определенный багаж знаний в этом вопросе. Хотелось бы вкратце остановиться 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 «Баглейкокс» в Днепропетровске несколько лет назад. Там применяется для очистки коксового газа МЭА. Имеется установка непрерывной регенерации МЭА путем перегонки. Применение МДЭА в этом случае нецелесообразно, так как он безвозвратно реагирует с примесями в газе, например, с синильной кислотой и не может перегоняться на имеющейся установке без вакуума. А цена значительно выше 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 внимание 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 надо начинать выяснять, где их источник. Необходимо определить состав ТСС. Для некоторых анионов, например, хлор ион и формиаты, сульфаты, сульфиды - максимальное содержание – 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. Как крайнюю меру можно применять поглотители кислорода.

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

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 г. Бузулук. В ходе работ была решена проблема импортозамещения. Импортный дигликольамин 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 дозировки стал источником муравьиной кислоты, что и привело к тому, что абсорбент, вместо положенных ему сроков работал 2 -3 недели до полной потери поглотительной способности.

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- 2». Технология активированного МДЭА на этапе проекта разработана фирмой Shell.

По нашей технологии, по нашим ИД создана очистки природного газа перед сжижением в г. Пскове, мощность установки – 14 нм³/час.

Сегодня мы принимаем участие в выборе поставщика технологии для проекта «Арктик СПГ», реализуемого компанией «Новатэк».

Техническая задача, решаемая при создании установок очистки для СПГ следующая.

Природный газ поступающий на очистку, соответствует СТО ГАЗ-ПРОМ 089-2010, где молярная доля диоксида углерода составляет, не более 2,5%. МДЭАмс позволяет гарантировано 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.