

# ПРИМЕНЕНИЕ МЕТИЛДИЭТАНОЛАМИНА НА УСТАНОВКАХ ОЧИСТКИ ГАЗОВ: ЗАМЕНА АМИНОВ НА МДЭА; ЭКСПЛУАТАЦИЯ УСТАНОВОК; ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НА ВНОВЬ СОЗДАВАЕМЫХ УСТАНОВКАХ

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

**1.Группа компаний Синтез Ока сегодня** – это прежде всего ЗАО «Химсорбент» и ООО «СИНТЕЗ ОКА» производственные компании и ЗАО «Химтэк Инжиниринг» управляющая компания и разработчик технологий, реализованных в Дзержинске, Нижегородской области. Синтез Ока - единственный в РФ специализированная группа предприятий, развивающая аминную очистку и объединяет науку, производство, продажи, внедрение. ООО «Торговый дом Синтез Ока» осуществляет продажи продукции по всей России и за рубежом.

Общая мощность производств – более 100 тысяч тонн 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 -Поликарбоксилаты» - компоненты для бетонов. Также имеется энергоблок из тепловой электростанции мощностью 25 МВт и сетевой компании.

**2. 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.

Импорт замещение началась при участии ЗАО «Химтэк Инжиниринг» в начале 90-х годов прошлого века. Построено в 94 году уникальное производство МДЭА – единственное в РФ и ближайшем зарубежье.

МДЭА применяется как селективный амин. Различные смесевые композиции на основе МДЭА – МДЭА модифицированный специальный различных марок, позволяют решать другие задачи, а именно: МДЭА с физическим растворителем для удаления серосоединений, кроме сероводорода, МДЭАмс – не селективного действия, новый амин на основе МДЭА МДЭАмс марки Г – с повышенной селективностью по сероводороду. Группа компаний Синтез Ока выпускает и традиционные амины для очистки различных газов от сероводорода и углекислоты – моноэтаноламин и диэтаноламин.

### **3. Комплексный подход при решении проблем в процессах газоочистки**

#### **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, не знание которых может привести даже к остановке только что запущенной установки и долгому простое, 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-экономическое 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.

## **4. Типовая схема установки газоочистки**

За почти два десятилетия технического сопровождения переводов различных установок с МЭА на 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 Днепродзержинске 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 способностью. 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.

Шестое. Не эффективны 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, об постепенном переходе. В последнее время появилась желание осуществлять 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?

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.

Водный раствор МДЭА значительно более, чем растворы первичных аминов, обладает моющими свойствами, как я уже говорил. Результат – аварийная остановка по причине забивки продуктами деградации массо- и теплообменного оборудования.

Повышенное пенообразование водного раствора смеси МЭА и МДЭА  
Невозможность работы установок с прежней производительностью.  
Необходим тщательный мониторинг поведения раствора абсорбента

## **5. Современные решения для сжижения природного газа**

В настоящее время одним из наиболее бурно развивающихся направлений, где применяется МДЭА, является очистка природного газа от CO<sub>2</sub> 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 создании трех установок очистки различного масштаба.

1. По нашей технологии, по нашим ИД создана установка сжижения природного газа в г. Пскове мощность установки – 14  $\text{нм}^3/\text{час}$ .
2. Среднетоннажная установка создаётся сейчас в г. Высоцк Ленинградской обл. Мы являемся поставщиками МДЭАмс, осуществляем техническое сопровождение при проектировании установки. Мощность установки – 120 тыс.  $\text{нм}^3/\text{час}$ . 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  $\text{CO}_2$  в районе СПГ Портовая. Мощность установки составляет более 310  $\text{нм}^3/\text{час}$ .

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 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.

## **6. Современные решения для очистки попутного нефтяного газа.**

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.