

Анализ применения новых сорбентов в процессах абсорбционной очистки технических и природных газов от сероводорода и углекислого газа.

**Доклад на семинаре в ОАО Гипрогазоочистка" 21-23 мая 2001 года.
(Лаврентьев И.А.)**

Закрытое Акционерное Общество "Химтэк Инжиниринг" было основано в Санкт-Петербурге в 1991 году.

Основой инжиниринговой деятельности фирмы являются собственные запатентованные разработки в химической технологии и аппаратуре, многолетний опыт системного анализа химических производств с целью разработки эффективных инвестиционных проектов, привлечение к совместной деятельности ведущих отечественных и зарубежных фирм в области производства химического оборудования, проектирования, новейших катализаторов, систем контроля и управления.

Большой проект реализован в 1994 году с созданием в г. Дзержинске ЗАО "Химсорбент" - комплекса производств для обеспечения импортзамещающей продукцией предприятий РАО "ГАЗПРОМ". Акционерами комплекса явились РАО "Газпром", ОАО "Синтез", ЗАО "Химтэк Инжиниринг".

Первым введено в действие производство метилдиэтанолamina (МДЭА) мощностью 10 тысяч тонн в год (химический сорбент для очистки природных и промышленных газов от кислых примесей, сероводорода и углекислого газа и др. Процесс базируется на технологии современного уровня (патент ЗАО "Химтэк Инжиниринг").

Другие части комплекса включают производство смешанных специальных сорбентов на основе МДЭА (мощность 3 тыс. тонн в год), теплоносителя (мощность 2 тыс. тонн в год), ингибиторов коррозии (мощность 2 тыс. тонн в год).

На ОАО "СИНТЕЗ" в 1995 году было реализовано предложение ЗАО "Химтэк Инжиниринг" о создании на существующем оборудовании производства нового продукта - эфиров метилового спирта (физический сорбент для очистки природных и промышленных газов от H_2S , CO_2 , RSH) мощностью 1 тыс. тонн в год, проработана возможность увеличения мощности до 3 тысяч тонн в год за счет использования нового реактора (патент ЗАО "Химтэк Инжиниринг")

Новые сорбенты в процессах абсорбционной очистки кислых газов

До настоящего времени в промышленности на установках по очистке кислых газов, в качестве абсорбента, в основном, применяется моноэтаноламин (МЭА), а также диэтанолaмин (ДЭА). Анализ мировой практики показывает, что наблюдается тенденция по замене МЭА на более эффективный абсорбент -метилдиэтанолaмин (МДЭА).

Основные физико-химические свойства МЭА и МДЭА приведены в Таблице.

Физико-химические свойства МЭА и МДЭА
(содержание основного вещества - 99% масс.)

Показатели	МЭА	МДЭА
Формула	$HOCH_2CH_2NH_2$	$(HOCH_2CH_2)_2CH_3N$
Молекулярный вес	61,1	119,2
Плотность при температуре $T=20^{\circ}C$, г/см ³	1,015	1,018
Температура кипения при давлении 101,333 кПа, °C	170	247

Температура замерзания, °С	10,5	- 21
Давление паров при температуре T=60°C, Па	660	24
Динамическая вязкость при температуре T=25°C, 10 ³ Па с	19	80
Удельная теплоемкость при температуре T=30°C, кДж/(кг °С)	2,72	2,32
Массовая доля амина в рабочем растворе, %	10-20	30-50
Теплота реакции, кДж/кг		
с H ₂ S	1511	1047
с CO ₂	1919	1340

МДЭА (третичный амин) по сравнению с МЭА (первичный амин) заключается в меньшей коррозионной активности, что позволяет применять более концентрированные растворы МДЭА (30-50% масс.) по сравнению с МЭА (12-18%). Коррозионные исследования, проведенные в условиях, близких к промышленным, подтвердили низкую коррозионную активность растворов МДЭА.

Степень насыщения МЭА ограничена величиной 0,30-0,35 моль/моль, в то время как для МДЭА она составляет до 0,8 моль/моль. Это означает, что количество циркулирующего раствора абсорбента, а, следовательно, расход энергии на его циркуляцию и регенерацию в 1,5 раза меньше при использовании МДЭА.

Использование МДЭА обеспечивает экономию энергозатрат (греющий пар) также за счет меньшей теплоты десорбции МДЭА по сравнению с МЭА, при регенерации абсорбента. Сравнительные расчеты показывают, что потребное количество тепла на регенерацию растворов МДЭА на 30-40% меньше, по сравнению с МЭА.

При применении МДЭА наблюдается значительное снижение деструкции абсорбента по сравнению с растворами МЭА.

Происходит снижение пенообразования.

Отмечено, что на внутренних поверхностях оборудования отсутствуют отложения, возникавшие ранее за счет деструкции применявшихся абсорбентов на основе МЭА.

Эти положительные моменты, наряду с отмеченной ранее низкой коррозионной активностью растворов МДЭА приводят к тому, что упрощается плановый ремонт оборудования, сокращается время его проведения. Отсутствие отложений на внутренней поверхности оборудования повышает эффективность теплообмена, что также снижает энергозатраты.

При применении растворов абсорбентов на основе МЭА наблюдаются потери МЭА за счет уноса паров на стадии десорбции, где температура потоков достигает 115°C - 130°C. При применении МДЭА, температура кипения которого (247°C) значительно выше чем у МЭА (170°C), унос амина при регенерации раствора, при рабочих температурах абсорберов, значительно снижается, до величины близкой к нулю.

Таким образом, замена МЭА на МДЭА обеспечит экономию материальных ресурсов на очистку газа за счет:

А. Снижение энергозатрат до 30% за счет:

- снижения циркуляционного расхода рабочего раствора;
- повышения степени насыщения рабочего раствора;

- меньшей теплоты десорбции МДЭА;

Б. Снижения затрат на обслуживание и ремонт оборудования за счет низкой коррозионной активности абсорбентов и отсутствия смолообразования.

В. При сложившемся уровне цен на МЭА (до 1400 долларов США за тонну) и на МДЭА (до 1000 долларов США за тонну), за счет более длительного срока работы абсорбента без снижения его характеристик и добавления свежего МЭА в процессе эксплуатации, будет достигнута значительная экономия средств на закупку абсорбента.

Г. Снижение затрат на покупку абсорбента за счет применения отечественного МДЭА взамен импортных аналогов.

Опыт применения абсорбентов на основе метилдиэтанолamina в нефтеперерабатывающей промышленности.

Снижение вредных выбросов в атмосферу - одна из важнейших задач экологического обеспечения нефтеперерабатывающих предприятий. Номенклатура вредных веществ, отходящих от источников загрязнения составляет более 10 наименований. В основном это диоксид серы и углеводороды. Снижение выбросов серусодержащих газов достигается гидрообессериванием сырья, а также применением катализаторов, содержащих оксиды металлов и связывающих серу в сульфаты. Очистку сероводородсодержащих газов обычно проводят с помощью абсорбции аминами. Углеводородный газ очищают 15% (коррозионные ограничения) раствором моноэтаноламина (МЭА). В настоящее время широкое применение находит более эффективный способ очистки газов водным раствором метилдиэтанолamina (МДЭА)

В 1997 году в ООО "ПО Киришинефтеоргсинтез"(КИНЕФ) было принято решение перевести установку гидроочистки дизельного топлива Л-24/6 на МДЭА.

Был выполнен расчет процесса очистки водосодержащего и углеводородного газов от H₂S для установки ООО "ПО Киришинефтеоргсинтез".

В соответствии с поставленной задачей в качестве абсорбентов использовались растворы 10-15% масс. МЭА и 30-40% масс. МДЭА. Были проведены расчетные исследования процессов абсорбции сероводорода и регенерации насыщенного амина в широком интервале изменения технологических параметров.

Исходные данные для расчета десорбции определялись при достижении в процессе абсорбции заданных значений по содержанию H₂S в очищенном газе и растворе.

Результаты расчета показали, что при переходе на МДЭА может быть достигнута экономия тепла до 35-40%.

Результаты эксплуатации установки Л-24/6 положительные. Остаточное содержание сульфидов в колонне регенерации -0,8-2,0 г/л. Степень очистки газа - 99%.

Сравнительные характеристики процесса очистки серусодержащих газов растворами МЭА и МДЭА сведены в таблицу:

Наименование	МЭА	МДЭА
Степень очистки газов	98%	99%
Остаточное содержание H ₂ S в очищенных газах	5-30 ppm.	3-5 ppm.
Остаточное содержание сульфидов в регенерированном растворе МДЭА	2-4 г/л	0,8-2,0 г/л

По результатам обследования концентрация МДЭА в среднем составила 24,5% масс.

В настоящее время запланировано повысить концентрацию МДЭА до 35% масс и проверить эффективность работы регенерата. На МДЭА переведена вторая подобная установка и планируется дальнейший перевод других установок.

Применение активированного метилдиэтанолamina взамен моноэтанолamina на предприятиях азотной промышленности. Анализ имеющегося опыта и перспективы внедрения отечественного продукта.

Отечественный и зарубежный опыт последних десятилетий показывает, что в процессе производства аммиака вместо моноэтанолamina эффективно используется метилдиэтанолamin (МДЭА), активированный модифицирующими добавками. При этом снижаются коррозионные процессы, используются более концентрированные растворы абсорбента, абсорбент не подвержен деградации, происходит экономия энергоресурсов.

Ряд зарубежных фирм производят и широко рекламируют сорбенты на основе МДЭА, содержащие добавки пиперазина, этилендиамина, метилмоноэтанолamina. Однако все эти добавки являются летучими компонентами и не обеспечивают стабильности состава сорбента. Кроме этого, эти добавки имеют низкую температуру вспышки, что приводит, при достаточно большом процентном содержании активатора в растворе абсорбента, к повышенной пожароопасности растворов.

ЗАО "Химтэк Инжиниринг" предлагает отечественный активированный МДЭА - выпускающийся под торговой маркой "Новамин". Этот абсорбент прошел успешные испытания в процессе очистки природного газа Оренбургского месторождения от кислых примесей (CO_2 и H_2S). Опыт эксплуатации подтверждает, что при этом обеспечивается заданная степень очистки газа от CO_2 , снижаются коррозионные процессы, отсутствуют отложения на теплообменных поверхностях, наблюдается экономия пара на регенерацию, снижается расходная норма амина на очистку за счет уменьшения деградации.

Применительно к стандартной установке синтеза аммиака АМ-76 нами проведены расчеты по эффективности использования "НОВАМИНА". Применение сорбента позволяет использовать однопоточную схему очистки конвертированного газа от CO_2 с расходом абсорбента $880 \text{ м}^3/\text{час}$ и одним десорбером. При этом реконструкции установки не требуется. Коррозионные испытания абсорбента на стендовой установке в условиях, имитирующих параметры установки АМ-76, показали очень хорошие результаты: коррозия стали составляет $0,01 \text{ мм/год}$ (температура 75°C , степень насыщения $0,45 \text{ моль } \text{CO}_2/\text{моль амина}$).

Основой сорбента является МДЭА, который выпускается на ЗАО "ХИМСОРБЕНТ", по патенту ЗАО "Химтэк Инжиниринг". Высокое качество МДЭА подтверждено сертификатом качества независимой лаборатории системы SGS, а также специальной лабораторией физико-химических методов анализа (аккредитация в системе санитарно-эпидемиологического надзора РФ, сертификат СА 13.18 от 01.12.93).

Анализ опыта применения активированного МДЭА на отечественных предприятиях показывает, что необходимо ответственно относиться к рекомендациям разработчиков абсорбентов на основе МДЭА. Нарушение регламента ведения процесса очистки от углекислого газа, а именно: снижение концентрации активатора при увеличении степени насыщения, применение активатора, не отвечающего требованиям ведения процесса и т.д., приводит к тяжелым последствиям для узла очистки. В то же время известно, что когда соблюдался рекомендованный регламент ведения процесса, проблем не возникало.

Учитывая опыт по внедрению активированного МДЭА на отечественных предприятиях, при переводе установок на новые сорбенты (современная энергосберегающая технология) необходимо:

1. жестко соблюдать режимы ведения процесса (степень насыщения, концентрация амина в растворе);
2. повысить культуру производства (строгое выполнение производственным персоналом заданных параметров ведения процесса, отсутствие течей оборудования и т.д.);
3. подготовка оборудования к переходу на новый сорбент (тщательная отмывка системы от моноэтанолamina и продуктов разложения, устранение неисправностей оборудования);

4. вести постоянный контроль скорости коррозии (установка в трубопроводах, как наиболее подверженных коррозии, двух-трех т.н. "свидетелей").

Необходимо особо отметить, что без соблюдения вышеперечисленных условий, замена МЭА на МДЭА не даст видимых результатов. Нормальные потери моноэтаноламина должны составлять не более 0,5-1,0 кг МЭА на 1 тонну аммиака. В случае больших потерь необходимо сначала привести в надлежащий порядок установку.

О ЗАО "Химтэк Инжиниринг"

Обращение в нашу фирму отечественных заказчиков означает для них внимательное и критическое изучение предлагаемых (желаемых) ими новаций, выдвижение встречных предложений и рекомендаций в плане структурной перестройки производства, оформление этих предложений в виде декларации о намерениях по инвестиционным проектам, с учетом специфики предприятия, имеющегося оборудования, инфраструктуры, зданий и сооружений.

Дальнейшая совместная деятельность может включать набор элементов инвестиционного проекта: разработка обоснований инвестиций в строительство, бизнес планов, исходных данных для проекта, выполнение проекта, нормативно-техническая документация на продукцию, комплектация и заказ оборудования, организация строительства, пуско-наладочные работы и авторский надзор.

Инвесторам, заинтересованным в эффективном использовании своих капиталов, будут предложены наиболее интересные инвестиционные проекты, обеспечивающие высокую доходность, быстрый возврат капитала, выпуск конкурентоспособной (по качеству и цене) продукции, не вызывающих экологических проблем.

Торговые фирмы могут получить подробную информацию по качеству, количеству, стоимости, условиям транспортировки и отгрузки продукции, выпускаемой по лицензиям ЗАО "Химтэк Инжиниринг", а также другой химической продукции предприятий-партнеров.