

Дегградация этаноламинов при абсорбционной очистке газов. Способы регенерации. Особенности восстановленных МЭА, ДЭА и МДЭА.

Лаврентьев Иван Анатольевич, к.т.н., главный научный сотрудник ЗАО «Химтэк Инжиниринг»; ia.lavrentyev@himtek.ru;

Александров Вадим Маратович, ведущий научный сотрудник ЗАО «Химтэк Инжиниринг», vm.aleksandrov@himtek.ru.

ЗАО «Химтэк Инжиниринг» в свое время разработало технологии синтеза этаноламинов (моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин), метилдиэтаноламина, эфиров метилового спирта, на основании которых на производственной площадке Группы компаний «Синтез Ока» были созданы производства. Основное применение этих продуктов - абсорбционная очистка природного и технологических газов различных отраслей промышленности от кислых газов. Сотрудники ЗАО «Химтэк Инжиниринг» осуществляя авторский надзор за созданными производствами, одновременно оказывают техническую помощь потребителям при использовании вышеперечисленных продуктов. Нашими партнерами и клиентами являются предприятия таких российских компаний, как: «Газпром», «Роснефть», «Лукойл», «Сургутнефтегаз» и другие. Мы сотрудничаем с предприятиями Казахстана, Белоруссии, Узбекистана, Болгарии и др. Накопленный, более чем за два десятилетия опыт технической поддержки производств, использующих абсорбционную аминую очистку, позволяет сформировать собственный взгляд на проблемы, возникающие при использовании наших продуктов.

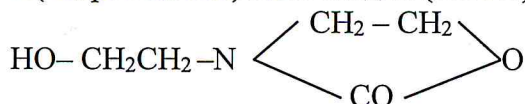
В процессе эксплуатации водных растворов аминов в установках очистки газов (природных и технологических) от кислых примесей (преимущественно сероводорода H_2S и углекислого газа CO_2) амины постепенно подвергаются дегградации за счет вступления в медленные необратимые реакции по тому или иному механизму, в зависимости от состава очищаемого газа.

Описанию различных типов дегградации посвящено много статей и монографий.

Напомним наиболее распространенные из них.

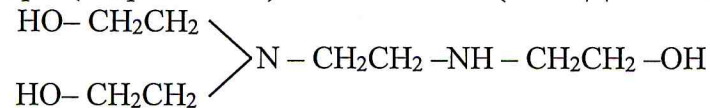
1. Углекислотная дегградация первичных и вторичных аминов, которые в процессе удаления CO_2 из газа обратимо реагируют с ним с образованием карбаматов, которые, в свою очередь, вступают в те или иные необратимые реакции.

В частности, диэтаноламин (ДЭА) через карбамат ДЭА и далее, промежуточный продукт N(гидроксиэтил)оксазолон (HEOD)

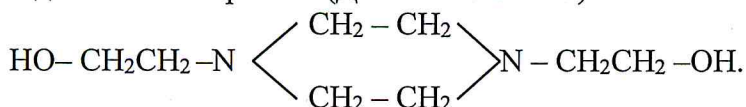


деградирует до

трис(гидроксиэтил)этилендиамина (ТГЭЭД или THEED)



и диэтанолпиперазина (ДЭП или bis-HEP)



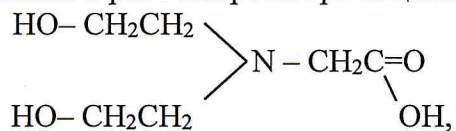
THEED и bis-HEP химически значительно менее активны, чем ДЭА. Накапливаясь в рабочем растворе, они существенно ухудшают его абсорбционные и физические свойства (повышают вязкость, снижают коэффициент теплопроводности).

2. Кислородная дегградация, обусловленная присутствием кислорода в очищаемом газе.

Ей подвержены все амины. Присутствие H_2S усугубляет ситуацию за счет появления в газе оксидов серы.

Так моноэтаноламин (МЭА) при присутствии в газе H_2S и O_2 достаточно быстро вступают в необратимую реакцию с образованием воды и тиосульфата МЭА – $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3)_2\text{S}_2\text{O}_3$, который, являясь термостабильной солью, вызывает увеличение коррозии оборудования и катализирует дальнейшую деградацию аминов.

Метилдиэтаноламин (МДЭА) в присутствии кислорода достаточно медленно, но практически с постоянной скоростью вступает в различные реакции, которые приводят, в частности, к накоплению в рабочем растворе бицина, или, иначе N,N бис(2-гидроксиэтил)глицина



который, являясь аминокислотой, очень сильно увеличивает коррозионную активность рабочего раствора, в частности, за счет предотвращения формирования защитного слоя FeS на углеродистой стали.

Образование бицина при взаимодействии амина с кислородом характерно также и для ДЭА.

3. Термическая деструкция аминов. Вызывается, в основном, общими и (или) локальными перегревами рабочих растворов аминов в различных аппаратах, особенно – в нижних частях абсорберов и десорберов, кипятильниках (ребойлерах) десорберов, рекуператорах амин/амин. Характерна образованием как высокомолекулярных продуктов осмоления, так и летучих продуктов распада аминов, в частности – органических кислот: муравьиной, уксусной. Первые повышают показатели вспениваемости рабочих растворов, вторые – могут быть коррозионно активными и вступать в необратимые реакции с аминами. Особенно негативна термическая деструкция в сочетании с другими видами деградации. Продукты осмоления могут обладать адгезионными свойствами, что особенно плохо влияет на работу теплообменников, а также может усугублять влияние локальных перегревов в теплообменниках на деградацию аминов, по сути автокатализируя процессы термической деструкции.

4. Привнесенные с газом летучие примеси кислотного характера: муравьиная и уксусная кислоты, формальдегид, синильная кислота. Могут быть характерными для технологических газов в том или ином процессе, например, синильная кислота – для коксового газа. Вступают в необратимые реакции с аминами с образованием термостабильных солей (ТСС) с характерными анионами – формиатами, ацетатами, оксалатами, цианатами и тиоцианатами. Вызывают быструю потерю рабочего амина. Образовавшиеся ТСС существенно увеличивают коррозионную активность рабочих растворов и при повышенной концентрации – катализируют различные процессы деградации аминов.

5. COS и CS_2 деградация – характерна для первичных аминов, например – МЭА, которые необратимо реагируют с этими веществами. Вызывает быструю потерю рабочего амина.

6. Деградация, связанная с гидролизом CO , катализированного металлами. Характерна для технологических газов со значительным присутствием CO . Особенно явно проявляется в металлургии – например, при очистке газа восстановления в производстве горячебрикетированного железа. Вызывает увеличение коррозионной активности рабочего раствора и достаточно быструю потерю рабочего амина. Накапливающиеся в растворе продукты деградации и коррозии оборудования катализируют процесс деградации.

7. Деградация под воздействием анионов сильных кислот (хлоридов, сульфатов, фосфатов). Подобные анионы зачастую привносятся в рабочий раствор амина с некачественно обессоленной подпиточной водой. Помимо катализирования деградации амина, указанные анионы при их накоплении до определенной концентрации (при их наличии в подпиточной воде такое накопление неизбежно) существенно увеличивают коррозионную активность раствора. Особен-

но опасно воздействие хлорид-аниона на нержавеющие стали – последний вызывает их межкристаллитную коррозию.

8. Привнесенные поверхностно активные вещества (ПАВ). Строго говоря, попадание ПАВ в рабочий раствор к деградации амина не относится, но тяжесть последствий бывает сопоставима с очень сильной деградацией. Чаще ПАВ привносятся с очищаемым газом (промышленные ингибиторы коррозии, пластовая вода). Бывает, в результате нарушения порядка промывок оборудования или тары для аминов (некачественно выполненная промывка или применение для промывки неионогенных ПАВ), или нарушения режима дозирования реагентов (антивспенивателей, а также деэмульгаторов и ингибиторов). Вызывает у рабочего раствора аномально высокую и стойкость пены, иногда приводящие к необходимости полной внеплановой замены рабочего раствора.

И это – только наиболее распространенные и изученные виды деградации.

Таким образом, с течением времени в рабочем растворе амина постепенно накапливаются различные продукты деградации аминов (ПДА) различных типов. Скорость накопления существенно зависит от присутствия в газе тех или иных примесей, "стойкости" амина к характерным для процесса примесям, правильности выбора рабочих режимов абсорбции и регенерации, общей культуры производства на том или ином предприятии.

Основные типы ПДА следующие

- Термостабильные соли (ТСС) с анионами от различных органических и неорганических кислот и катионами в виде протонированного (химически связанного) амина (который не регенерируется в десорбере) или иона металла (как правило – в результате коррозии оборудования). Это конечные продукты деградации, которые при превышении определенной концентрации (значения предельных концентраций для наиболее характерных анионов широко представлены литературе) начинают существенно увеличивать коррозионную активность раствора и (или) катализировать дальнейшую деградацию амина.
- Нелетучие высокомолекулярные продукты осмоления (осмолы), увеличивающие вспениваемость раствора, существенно ухудшающие его физические свойства. Также способны катализировать дальнейшую деградацию амина.
- Конечные и промежуточные летучие ПДА разной степени летучести. Условно их можно разделить на легколетучие (с температурами кипения, характерными для воды и ниже), с промежуточной летучестью (с температурами кипения, ниже, чем у рабочего амина, но существенно выше, чем у воды) и высококипящими (с температурами кипения, выше, чем у рабочего амина). Могут относиться к различным классам веществ: амины и производные аминов, гликоли, аминоспирты, органические кислоты, аминокислоты. Обладают самой различной коррозионной и химической активностью.

В результате накопления ПДА, а также некоторых привнесенных примесей, на установках абсорбционной очистки газов рано или поздно складывается ситуация, когда дальнейшая эксплуатация рабочего раствора амина становится невозможной в связи с потерей растворами своих абсорбционных свойств, аномальной вспениваемостью рабочего раствора, угрозой выхода из строя оборудования из-за существенного увеличения скорости его коррозии, резкого возрастания энергопотребления на регенерации раствора и т. п.

Как следствие, возникает необходимость либо полностью заменить рабочий раствор амина на новый, приготовленный из свежесинтезированного амина, либо попытаться частично восстановить амин (или то, что от него осталось в рабочем растворе).

Несколько особняком в этом плане выделяется МЭА. Наиболее химически активный из применяющихся в газоочистке первичный амин, он хорошо чистит газы от H_2S и CO_2 , в том числе и при низких давлениях абсорбции. Но он, помимо других недостатков, в наибольшей степени

подвержен деградации в результате воздействия различных факторов. С другой стороны, МЭА обладает наиболее низкой температурой кипения из всех применяющихся в газоочистке аминов, что обуславливает сравнительную простоту его восстановления: деградировавший водный раствор МЭА подвергают периодической дистилляции, избавляясь, таким образом, от ТСС, продуктов осмоления и высококипящих ПДА. Сравнительно низкие температуры кипения МЭА обуславливают хороший выход МЭА с водяными парами из деградировавшего раствора даже под небольшим избыточным давлением. При этом образующиеся в процессе дистилляции водно-аминовые пары не обязательно конденсировать отдельно – достаточно направить их с небольшим расходом в штатный десорбер установки аминной очистки. Легкость восстановления МЭА и его относительная дешевизна обуславливают его применение в тех процессах, где неизбежна достаточно быстрая деградация любого амина (газы со значительным содержанием органических кислот, HCN, SO₂ и пр.). В этом случае восстановители амина (иначе смолоотделители), представляющие собой простые по конструкции испарители объемного типа для периодической дистилляции с выводом паров в десорбер, становятся неотъемлемой частью установок аминной очистки газов, работающих на растворах МЭА.

Сложнее ситуация с деградирующими растворами таких распространенных в процессах абсорбционной очистки газов аминов, как МДЭА и ДЭА.

В основном, применяются 2 способа восстановления МДЭА и ДЭА после деградации их растворов в результате эксплуатации в установках аминной очистки.

Ионный обмен (или электродиализ вместо этого) в сочетании с интенсивной фильтрацией раствора через активированный уголь.

Ионный обмен (электродиализ) позволяет избавиться от термостабильных солей (ТСС), а усиленная фильтрация – от высокомолекулярных продуктов термической и химической деструкции и осмоления.

Отличительная особенность – МДЭА и ДЭА подвергаются восстановлению прямо в водном растворе, может быть слегка сконцентрированном. Отсюда преимущество – не нужно отделять воду при восстановлении. Также преимущество – возможность (при правильном подборе ионообменных элементов) практически полностью избавиться от бицина – наиболее коррозионно-активной примеси, характерной для деградации именно МДЭА.

Недостатки – совсем не очищает от промежуточных и конечных ПДА разной степени летучести, таких, например, как этиленгликоли, посторонние этаноламины, гидрооксипиперазины и пр. Часть из них – промежуточные продукты деградации – химически более активны, чем МДЭА или ДЭА, деградируют быстрее и более того – сами являются катализаторами деградации базового амина. В результате срок работы восстановленного МДЭА или ДЭА в установке газоочистки становится существенно меньше, чем свежесинтезированного, где указанные примеси в принципе отсутствуют. Другие примеси (гликоли, bis-НЕР) наоборот, химически инертнее, чем МДЭА или ДЭА, с кислыми газами (сероводородом или углекислым газом) не реагируют или реагируют крайне медленно. В результате, если таких примесей накопилось ощутимое количество, абсорбционные свойства рабочего раствора амина заметно ухудшаются.

Кроме этого, при присутствии в растворе некоторых ПАВ (особенно привнесенных) даже усиленная фильтрация оказывается бесполезна. Восстановленный раствор также будет склонен к повышенной вспениваемости.

Другой способ восстановления МДЭА (или ДЭА) – вакуумная дистилляция.

Осуществляется путем перегонки отработанного раствора амина под вакуумом, что обусловлено достаточно высокой температурой кипения у МДЭА, и еще большей у ДЭА. В результате указанные амины практически не "улетают" из раствора с парами воды. Указанное обуславливает существенное усложнение процесса восстановления МДЭА и ДЭА дистилляцией по сравнению с МЭА. Вначале при не очень глубоком вакууме отделяется вода, далее, по мере

углубления вакуума – снимается головная фракция, а затем – восстановленный амин. Продукты перегонки конденсируются в специальном вакуумном конденсаторе. Высококипящие примеси, а также нелетучие ТСС и продукты осмоления остаются в перегонном кубе. Метод является достаточно энергозатратным.

Отличительная особенность – незначительное количество воды в восстановленном амине, но все же большее, чем в свежесинтезированном: как правило – от 0,5 до 5 % масс. Показатели цветности практически всегда хуже, чем у свежесинтезированного.

Данный метод гарантированно удаляет все нелетучие примеси (ТСС и высокомолекулярные), а также достаточно хорошо удаляет летучие примеси, у которых температура кипения сильно отличается от температуры кипения амина. Но, чем ближе температура кипения примеси к температуре кипения целевого рабочего амина, тем хуже отделяется примесь.

В результате такие примеси, как диэтиленгликоль и моногидроксиэтилпиперазин (НЕР), отделить от МДЭА практически невозможно, а для качественного удаления ДЭА, гидроксиметилпиперазина, bis-НЕР, а также бицина, требуется не простая перегонка, а ректификация с применением массообменной колонны и дефлегмации.

Это серьезно увеличивает время и энергоемкость восстановления такого же количества МДЭА (следовательно, и стоимость процесса), поэтому на подобные меры из тех, кто занимается вакуумной перегонкой раствора МДЭА, практически никто не идет. Таким образом, ПДА различной летучести удаляются из восстановленного простой вакуумной дистилляцией МДЭА лишь частично. Это, в свою очередь, обуславливает, хотя и в меньшей мере, наличие у восстановленного таким образом МДЭА тех же самых недостатков, что и у МДЭА, восстановленного путем сочетания ионного обмена и фильтрования.

Те же самые проблемы возникают при восстановлении ДЭА вакуумной дистилляцией. При восстановлении ДЭА особенно сложно избавиться от bis-НЕР, для качественного удаления НЕОД, ТНЕЕД, МЭА, бицина и ряда других ПДА также требуется ректификация.

Кроме этого, еще один отрицательный момент. При восстановлении амина из сильно деградировавшего раствора (или из раствора с привнесением ПАВ), обладающего большой склонностью к вспениваемости, во время перегонки под вакуумом очень трудно избежать механических перебросов жидкости из куба в дистиллят за счет того же уноса пены. В результате восстановленный амин будет обладать хоть и меньшей, чем исходный деградировавший раствор, но все же повышенной склонностью к вспениванию по сравнению со свежесинтезированным амином.

При решении вопроса о том, стоит ли идти на покупку восстановленного МДЭА или ДЭА (цены на них, особенно это касается МДЭА, зачастую несколько ниже, чем у аминов с поставкой от предприятия-изготовителя) следует иметь в виду следующее.

Хроматографический анализ на общее содержание летучих примесей в МДЭА или ДЭА получится достаточно неточно – большинство примесей не идентифицированы, а, следовательно – не откалиброваны.

Некоторые характерные для деградации МДЭА и ДЭА примеси (органические кислоты, бицин) при выполнении обычного газохроматографического анализа выявить не получится. Необходимо выполнить дополнительные анализы по особым методикам.

При этом, даже если результаты анализов покажут, что содержание тех или иных ПДА значительно меньше формальных общепринятых норм, это еще не гарантия того, что восстановленный амин будет успешно работать.

Пример подобных норм:

Содержание ТСС – не более 2,5 % по отношению к массе рабочего амина.

Для МДЭА: летучие продукты деградации МДЭА – не более 2,5% масс. по отношению к массе всего раствора, бицина – не более 0,4 % масс.

Для ДЭА: количество формамидов – не более 3% масс. по отношению к массе всего раствора.

Следует иметь в виду, что даже если этих примесей в восстановленном амине будет в несколько раз меньше указанных норм, сам факт их наличия говорит о том, что химический процесс деградации амина уже запущен, и чем дальше, тем быстрее он будет идти. То есть срок эксплуатации восстановленного МДЭА или ДЭА в любом случае будет существенно меньше, чем у аналогичного амина после его синтеза. Качество очистки кислых газов раствором восстановленного амина также может быть хуже, что особенно критично на блоках очистки, которые работают с малыми технологическими запасами – вблизи предельного насыщения жирного амина или вблизи равновесных концентраций по кислым газам в жидкой и газовой фазах в верхней части абсорбера.

Склонность растворов восстановленных МДЭА и ДЭА к вспениванию – также, как правило, более высокая, чем у свежесинтезированных по причинам, которые были упомянуты выше.

Особенно рискованно применение восстановленного МДЭА (или ДЭА), когда последний не со своих блоков очистки, а обезличенный, неизвестного происхождения. В этом случае не отследить, в каких процессах он использовался, по какому механизму деградировал и на содержание каких примесей в первую очередь следует обращать внимание при восстановлении.

Учитывая вышеуказанные факторы, значительно возрастает вероятность того, что рабочий раствор амина, приготовленный полностью или частично из восстановленного МДЭА (или ДЭА), может, например, быстро деградировать, катастрофически запениться или вызвать увеличенную коррозию оборудования.

Наша позиция по применению восстановленных этаноламинов следующая:

Мы считаем, что восстановление МДЭА (или ДЭА) может быть оправдано, только когда отработанный раствор амина физически нет возможности утилизировать (мощности печей термического обезвреживания на предприятии загружены полностью, а в качестве жидких отходов в данном регионе раствор МДЭА или ДЭА никуда не принимают). В этом случае возможно направить амин на восстановление (лучше, если методом вакуумной дистилляции) в качестве давальческого сырья, изначально рассчитывая на низкий выход (восстанавливается 40 ÷ 60 % от видимого по титрованию количества амина в растворе). Отходы, получающиеся при восстановлении амина (водную и головную фракции, кубовый остаток) утилизирует фирма - подрядчик (в этом, подчас, и заключается основной смысл данного мероприятия).

Восстановленный амин следует разбавлять свежим и заливать в блоки очистки газов либо не самые ответственные, либо у которых имеются хорошие технологические запасы. Или же использовать для доливки в блоки очистки в очень небольших количествах.

Закупать же большие партии обезличенного восстановленного МДЭА (также, как и другого восстановленного амина) для полной перезагрузки абсорбента в блоках аминной очистки газов, мы считаем неоправданно рискованным.